

QC
1
A613
copy 2.
5. F O L G E , 1 9 3 0 , B A N D 7 , H E F T 5

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 399. Band

Kuratorium:

F. Paschen M. Planck R. Pohl
A. Sommerfeld M. Wien E. Warburg

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Im Jahre 1930 erscheinen die Bände 4, 5, 6 und 7 mit je 8 Hefen. Der Abonnements-
preis beträgt pro Band Rm. 28.— zuzüglich Rm. 1.60 für Porto bei direkter Zusendung
für das Inland und Rm. 2.— für das Ausland. Redaktionsschluß am 3. Dezember 1930.

I n h a l t

	Seite
P. Clausing-Eindhoven, Über die Adsorptionszeit und ihre Messung durch Strömungsversuche. (Mit 19 Figuren.) (Schluß) . . .	521
P. Clausing-Eindhoven, Über eine Messung der molekularen Geschwindigkeit und eine Prüfung des Kosinusesgesetzes. (Mit 4 Figuren)	569
E. Brüche-Berlin, Bemerkung zur Arbeit von Bröse und Saayman: Über Querschnittsmessungen an Nichtedelgasmolekülen durch langsame Elektronen. (Mit 4 Figuren)	579
H. L. Bröse und E. H. Saayman-Berlin, Über Querschnittsmessungen an Nichtedelgasmolekülen	588
P. Buss-Gießen, Die Kirchhoffsche Konstante γ und ihre Abhängigkeit von der Temperatur. (Mit 5 Figuren)	601
J. Schiele und M. Wien-Jena, Über die Messung elektrolytischer Widerstände nach der Barrettermethode. (Mit 4 Figuren) . .	624

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grunelsen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

V
7

1
9
3
0

XU

A 1

5. F

verst
(also
zu r
trach
beka
trone
Ionis
den
Kolle
direk

um i
erört

je na
meh
die
setze
Vers
werd
Wiev
mach

Ar

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, 1930, BAND 7, HEFT 5

Über die Adsorptionszeit und ihre Messung durch Strömungsversuche

Von P. Clausng

(Mit 19 Figuren)

(Schluß)

Experimenteller Teil

§ 7. Beschreibung der verwendeten Apparate

Es ist deutlich, daß die nichtstationären Strömungsversuche nur dann möglich sein werden, wenn es gelingt, X (also die Gesamtzahl der Moleküle im zweiten Gefäß) momentan zu registrieren. Das einzige Manometer, das hierfür in Betracht kommt, ist das Ionisationsmanometer. Dieses besteht bekanntlich aus einer Triode, in der ein konstanter Elektronenstrom i_a von der Glühkathode nach der höher als die Ionisierungsspannung geladenen Anode geht, während die von den Elektronen geformten Ionen durch einen negativ geladenen Kollektor aufgefangen werden. Der Kollektorstrom i_c ist ein direktes Maß für den Gasdruck.

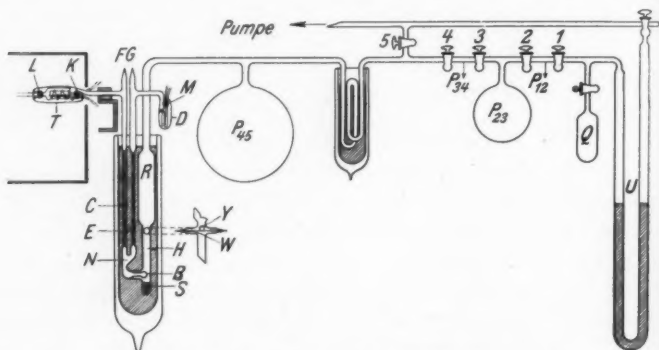
Wir wollen nun erst die benutzten Apparate besprechen, um im folgenden Paragraphen die X -Messung eingehend zu erörtern.

Die Apparate wollen wir einfach oder mehrfach nennen, je nachdem es möglich ist, mit einem Apparate nur ein oder mehrere Versuche hintereinander zu nehmen, ohne inzwischen die Strömungsröhre mit der Atmosphäre in Verbindung zu setzen. Wird der Apparat so zusammengestellt, das für jeden Versuch das Gas von außen her in den Apparat eingeführt werden soll, so läßt er sich am besten einfach ausführen. Wiewohl auch in diesem Falle der Apparat mehrfach zu machen ist, eignet sich die mehrfache Form besser für den

Fall, daß der Apparat von vornherein versehen ist mit kleinen Gasbehälterchen und einer Vorrichtung, um verwendete Gas-mengen zu beseitigen.

Der einfache Apparat

In der Fig. 3 sieht man ein Pipettensystem $P_{12}, \dots P_{45}$, einen Gasbehälter Q und ein Quecksilbermanometer U , die es möglich machen, in die Röhre $H - R$ eine kleine Menge Gas von bekanntem kleinem Drucke einzulassen. In der Röhre H ist ein dünner Wolframfaden W eingeschmolzen. Auf diesem



Der einfache Apparat für die Strömungsversuche

Fig. 3

Faden liegt eine Kugel Y aus Stahl oder Nickel. Wird der Faden plötzlich durchgeschmolzen, so fällt die Kugel auf das dünnwandige gläserne Kügelchen B , das ganz zerschmettert wird.¹⁾

Ein Pfropfen Wolframfaden S fängt die Kugel Y auf. Nach dem Zerschmettern des Kügelchens B tritt das Gas plötzlich in den leeren Raum N ein, der durch die Kapillarröhren C und E mit den Lampen T und D verbunden ist. Die Lampe T ist das eigentliche Ionisationsmanometer und

1) Es ist wichtig, daß B nicht zu weit in der Röhre H hervorragt, damit die Kugel gut zwischen B und der Wand der Röhre eindringen kann. Dieses kommt der Betriebssicherheit sehr zugute.

C ist die Röhre, in welcher wir die Strömung studieren wollen.

Die Röhre E , die etwa zehnmal weiter ist als die Röhre C und etwa zehnmal enger als die Röhre H und die Lampe D sind nur anwesend, um das Evakuieren des Raumes N zu vereinfachen.

Eigentlich könnte man für das direkte Evakuieren die Lampe D fortlassen und könnte die Pumpröhre E genügen. D ist aber vorteilhaft für die Entfernung der letzten (z. B. durch das Abschmelzen der Röhre bei G freigemachten) Gasreste durch eine Elektronenentladung, welche bekanntlich immer durch eine Gassorption¹⁾ begleitet ist.

Die Röhren, die N zusammenstellen, sind derart dimensioniert, daß der Gasdruck an der Eintrittsöffnung von C etwa innerhalb $\frac{1}{40}$ Sek. nach dem Zerschmettern von B schon 90 Proz. von dem Druck in der großen Pipette P_{45} ist.

Der Apparat wird, wie in der Figur angedeutet, in ein Dewarsches Gefäß gesenkt, um die Strömungsversuche bei niedrigen Temperaturen vornehmen zu können.

Wir haben mit zwei Typen von Ionisationsmanometern gearbeitet. Der ältere, in der Fig. 3 abgebildete Typus enthält einen Wolframfaden von 100 Mikron Dicke als Glühkathode innerhalb einer Spirale aus einem 300 Mikron starken „Pintschfaden“ (einem monokristallinen Wolframfaden) als Anode. Diese beiden Elektroden sind montiert auf ein Glasfüßchen K . Auf dem Füßchen L ist eine zweite „Pintschspirale“ aufgestellt, die die erste ganz umringt und als Kollektor zum Auffangen der Ionen dient. Dieser Kollektor ist apart eingeschmolzen zur Umgehung von Isolationsfehlern zwischen Kollektor und Anode. Die Spiralform der Elektroden erleichtert die effektive Entgasung derselben.

Der zweite Typus (vgl. Fig. 4) weicht nur soweit von dem ersten ab, als die Anode eine Nickelspirale ist und der Kollektor eine Nickelplatte, die wieder die Anode umgibt.

1) Unter Sorption werden wir hier verstehen die Gasaufnahme in feste Materialien durch andere Ursachen als durch offenbare Adsorption. Die bezüglichen Erscheinungen sind sehr kompliziert und zum größten Teile noch nicht geklärt. Man vgl. eine Übersicht bei E. Pietsch, Ergebnisse d. exakt. Naturwissensch. 5. S. 213. 1926.

Beim zweiten Typus werden diese Elektroden immer durch Hochfrequenzheizung entgast.

Bei beiden Typen ist das Volumen der Triode etwa 100 cm^3 .

Die Lampe *D* war in den älteren Versuchen, worin mit einer Triode vom ersten Typus gearbeitet wurde, eine Diode mit einer Glühkathode aus 100 Mikron Wolfram und einer spiralförmigen Anode aus 300 Mikron starkem Pintschfaden. Später ist immer für die Lampe *D* eine Triode vom zweiten Typus verwendet.

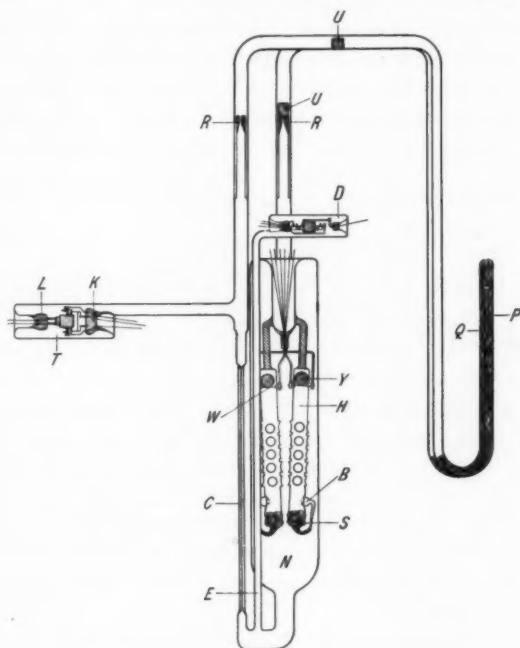
Der eigentliche Apparat (der Raum *N*, die Kapillarröhren und die Lampen) wird immer im voraus während etwa drei Stunden bei einer Temperatur von etwa 400°C gepumpt. Die Glühkathoden und die übrigen Elektroden werden durch starke Heizung entgast und der Apparat wird bei *F* und *G* von der Pumpe abgeschmolzen. Die beiden Lampen werden nachher immer während mindestens 16 Stunden mit einer Elektronenemission von z. B. 5 mA und einer Anodenspannung von etwa 150 Volt gealtert, um die letzten Gasreste zu sorbieren.

Eine detaillierte Beschreibung des Pumpverfahrens haben wir hier zunächst unterlassen. Wir haben nämlich im Verlauf der Zeit manchmal Änderungen angebracht und glauben es daher am zweckmäßigsten erst bei der Besprechung der Resultate die wichtigsten Einzelheiten zu diskutieren.

Der mehrfache Apparat

In der Fig. 4 haben wir den mehrfachen Apparat abgebildet. Die eigentliche Strömungsröhre ist wieder mit *C* bezeichnet. Auch die Buchstaben *E*, *T* und *D* stimmen mit den gleichnamigen in der Fig. 3 überein. Der Raum *N* des einfachen Apparats ist in dem mehrfachen ausgedehnt zu einem großen Behälter von etwa einem Liter Inhalt. In diesem Behälter (dem „ersten Gefäß“ der §§ 4 und 5) sind vier „Fallröhren“ *H* aufgestellt, die es ermöglichen, viermal eine kleine Menge Gas über den Raum *N* zu verbreiten. Eine solche Fallröhre besteht aus einer gläsernen Röhre, mit großen Löchern versehen, die an beiden Enden geschlossen ist. Das untere Ende trägt an einem dünnen Glasstiel ein

kleines, dünnwandiges Glaskügelchen *B*, das durch ein großes Loch in der Röhre *H* in gleicher Weise hervorragt wie beim einfachen Apparat. Dieses Kügelchen *B* enthält Gas von einem solchen Druck, daß sich nach Zerschmettern von *B* und Ausbreitung des Gases über *N* an der Eintrittsöffnung



Der mehrfache Apparat für die Strömungsversuche

Fig. 4

von *C* die gewünschte Einfallsdichte einstellt. Das Zerschmettern wird dadurch erreicht, daß zur gewünschten Zeit der Platinfaden *W* durchgeschmolzen wird. Die Nickelskugel *Y* fällt hinunter und bricht zur Zeit $t = 0$ das Kügelchen *B*. Ein Wolframbadenpfropfen *S* fängt *Y* wieder auf. Die Löcher in *H* haben den Zweck, die gleichförmige Verbreitung des freigemachten Gases zu beschleunigen. Man sieht nämlich aus

dem Verhältnis zwischen Gesamtoberfläche der Löcher und Gesamtoberfläche der übrig gebliebenen Röhrenwand, daß ein Molekül jedenfalls nach wenigen Zusammenstößen mit der Wand im Innern der Röhre aus H in den Raum N eintritt.

Im Zusatz II haben wir verschiedene Einzelheiten besprochen, die für eine richtige Handhabung einer derartigen Vorrichtung zum Freigeben von kleinen Gasmengen wichtig sind. Es hat sich nämlich sehr schwierig gezeigt, das Gaskügelchen B so zu behandeln, daß sich der gewünschten kleinen Gasmenge (von der Größenordnung eines Liters bei einem Druck von etwa 1 bar) nicht ein großer Prozentsatz verunreinigendes Gas zufügt. Dank der leichten Kondensierbarkeit dieser verunreinigenden Gase haben wir die Überzeugung, daß unsere Versuche nicht von ihnen beeinflusst worden sind.

Es versteht sich, daß man nach jedem Strömungsversuch das eingeführte Gas wieder entfernen muß. Hierzu haben wir sowohl die Lampe T wie den Raum N verbunden mit verschließbaren Adsorptionsröhren (P und Q), die Adsorptionskohle oder Kieselsäuregel enthalten. Die chromeisernen Verschlüsse, die von außen her mittels Magnete zu bedienen sind, bestehen aus einer durchbohrten, von oben flach geschliffenen Flansche R , woran nach dem im hiesigen Laboratorium gebräuchlichen Verfahren das Glas direkt angeschmolzen ist, und einem Deckel U , der von unten flach geschliffen ist. In der Fig. 4 haben wir den einen Verschuß geschlossen, den anderen geöffnet abgebildet.

Diese Verschlüsse, die im geschlossenen Zustand während der kurzen Versuchszeit von höchstens einigen Minuten nur einen vernachlässigbaren Bruchteil des freigemachten Gases durchlassen, haben sich immer gut betätigt.

Die Lampe D , die bei dem mehrfachen Apparat immer als Triode ausgeführt ist, hat hier einen doppelten Zweck. Erstens dient sie, wie beim einfachen Apparat, für die Sorption der letzten Gasreste. Zweitens wird sie benutzt, um die molekulare Einfallsdichte im ersten Gefäß zu bestimmen.

Das Pumpverfahren geschieht im großen und ganzen wie bei dem einfachen Apparat, während wir auch hier für die Einzelheiten nach den Resultaten verweisen.

Die Temperatur der Strömungsröhre wird immer bestimmt mit einem Platinwiderstandsthermometer, das schon früher von Holst und Hamburger¹⁾ an die Temperaturskala von Leiden angeschlossen ist. Das Thermometer hängt immer in halber Höhe der Strömungsröhre in dem kalten Flüssigkeitsbad.

Die Röhren werden ausgemessen mit Quecksilber und unter dem Mikroskop auf Rundheit geprüft. Wir haben immer Röhren verwendet, die ziemlich gut rund waren und über die ganze Länge höchstens einige Prozente im Durchmesser schwankten.

§ 8. Das Ionisationsmanometer und die Verstärkeranordnung. Störungen

Im Anfang des vorigen Paragraphen haben wir schon darauf hingewiesen, daß der Ionenstrom i_e ein Maß für den Gasdruck p ist. Im allgemeinen findet man bei nicht zu hohen Drucken (z. B. < 1 bar) mit genügender Annäherung:

$$(64) \quad i_e = \gamma \cdot i_a p,$$

worin γ für eine bestimmte Triode, ein bestimmtes Gas und bestimmte Anoden- und Kollektorspannungen eine Konstante ist (i_a = Anodenstrom). Wird p in bar gemessen, so ist γ meistens von der Größenordnung 0,001. Je nachdem p kleiner ist, wird die Beziehung (64) genauer erfüllt sein. Als Beispiel für die Gültigkeit der Relation (64) haben wir einige Meßergebnisse mit einer Triode des ersten Typus in der Tab. 4 wiedergegeben.

Tabelle 4

Argondruck in bar	γ
0,160	$0,734 \cdot 10^{-3}$
0,277	$0,737 \cdot 10^{-3}$
0,395	$0,750 \cdot 10^{-3}$

Sieht man selbst von (64) ab, so werden doch den ganz kleinen Druckänderungen von einer Größenordnung von 0,001

1) G. Holst u. L. Hamburger, Ztschr. f. phys. Chem. 91. S. 513 1916.

bar, die bei den eigentlichen Strömungsversuchen gemessen werden, proportionale Änderungen von i_c entsprechen, weil der kleine Teil der $i_c - p$ -Kurve, über den sich die Messung erstreckt, sicher als gerade betrachtet werden darf.

Aus den Figg. 3 und 4 geht hervor, daß die Teile, die mit der Lampe T das zweite Gefäß zusammenstellen, sehr verschiedene Temperaturen besitzen, welchen verschiedene Drucke entsprechen. Überdies sind an den verschiedenen Wandteilen des zweiten Gefäßes pro Quadratcentimeter verschiedene Gasmengen adsorbiert. Es ist trotzdem leicht einzusehen, daß bei den vorliegenden kleinen Drucken in jedem Teil, also auch in der Lampe T , der Druck immer proportional ist der Gesamtzahl X der Moleküle, die im zweiten Gefäß anwesend sind.

Benutzt man also für die Messung von i_c ein lineares Galvanometer, so bekommt man einen linearen Zusammenhang zwischen dem Ausschlag y und der Funktion $X = K \vartheta \cdot \chi(t/\vartheta)$ [vgl. (49) und (60)].

Dieser lineare Zusammenhang fällt weg, wenn das Gas als solches im Ionisationsmanometer verschwindet, sei es, daß es chemisch gebunden wird durch das Wolfram oder daß es durch das Glas oder durch die Metallteile sorbiert wird. Denn die Anzahl der verschwundenen Moleküle ist eher mit $\int X dt$ als mit X proportional.

Sogar die Edelgase werden unter Einfluß der Entladung schnell sorbiert.

Im Zusatz III werden wir zeigen, wie diese Sorption im allgemeinen unsere Versuche nicht wesentlich beeinflußt, wiewohl sie in einigen Fällen sehr große Abweichungen veranlassen kann.

Während also das Ionisationsmanometer T dient, um X , die über das zweite Gefäß integrierte Gesamtzahl der anwesenden Moleküle, zu bestimmen, hat beim mehrfachen Apparat die Lampe D den Zweck, die Einfallsdichte v_1 an der Eintrittsstelle der Röhre C zu messen. Es scheint nun ziemlich kompliziert, um aus dem Druck in der warmen Lampe die Einfallsdichte an der Eintrittsöffnung von C zu berechnen bei der ganz verwickelten Temperaturverteilung im Raume N . In der Praxis ist diese Sache aber sehr leicht.

Bei den vorliegenden kleinen Gasdrucken und den gegen der mittleren freien Weglänge der Moleküle engen Röhren (man beachte, daß wir auch beim mehrfachen Apparat die Lampe D unten und nicht oben mit dem Raum N durch eine enge Röhre verbunden haben) ist das Gleichgewicht nämlich beherrscht durch die bekannte Relation: Druck dividiert durch die Quadratwurzel aus der Temperatur ist eine Konstante oder nach der bekannten gaskinetischen Relation zwischen Druck und Einfallsdichte: Einfallsdichte ist eine Konstante. Eichet man also das Ionisationsmanometer D , während es durch eine enge Röhre mit einer großen Pipette verbunden ist, so kann man aus Temperatur und Druck des Gases in der Pipette die Einfallsdichte in der Pipette berechnen. Bei jedem Punkt der Eichkurve des Manometers kennt man also die Einfallsdichte am Ende einer engen Röhre, unabhängig von den Temperatur- und Druckverhältnissen am Ende der Röhre, vorausgesetzt nur, daß die Temperaturverteilung im Ionisationsmanometer immer dieselbe ist.

Hat nun bisher die Linearität der i_c - X -Abhängigkeit alle Aufmerksamkeit auf sich gezogen, so gilt es jetzt, i_c , das X trägeheitslos folgt, auch selbst ohne Trägheit zu registrieren.

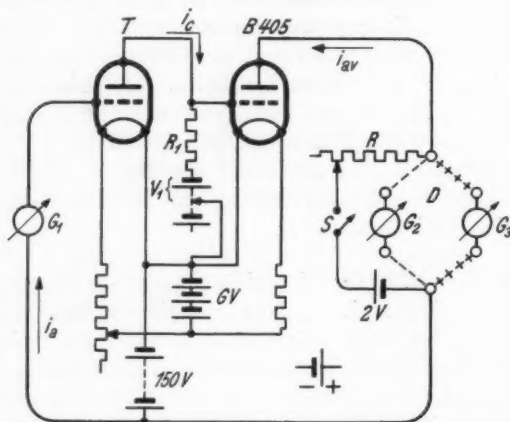
Abgesehen von einigen vorläufigen Versuchen, haben wir ein sehr schnelles Torsionsfadengalvanometer¹⁾ mit einer Schwingungszeit von $\frac{1}{50}$ Sek. benutzt. Dieses Galvanometer hat keine große Stromempfindlichkeit, so daß wir den Strom i_c sehr viel haben verstärken müssen, um Ausschläge der gewünschten Größe zu bekommen.

In der Fig. 5 haben wir den zuletzt²⁾ benutzten Verstärker abgebildet. T stellt das Ionisationsmanometer dar, dessen Anodenstrom auf dem Milliampereometer G_1 abgelesen wird. Der Ionenstrom passiert den großen Widerstand R_1 ,

1) W. J. D. v. Dijk, *Ztschr. f. Instrkde.* **46**, S. 378. 1926. Das Galvanometer (gebaut von der Firma Kipp in Delft) hat einen Widerstand von $10\ \Omega$ und gibt für $0,3\ \mu A$ in einem Abstand von 1 m einen Ausschlag von 1 mm. Das Spiegelchen hat eine Oberfläche von etwa $1\ mm^2$. Der Magnet soll bekräftigt werden.

2) Für den früher benutzten Verstärker mit zwei Verstärkerröhren sei auf Verf.s Dissertation verwiesen.

der über die Spannung V_1 den Kollektor des Ionisationsmanometers und das Gitter der Verstärkerröhre mit den Kathoden der beiden Trioden verbindet. Die Spannung V_1 ist mit 2 Volt abstufbar und beträgt immer etwa 20 Volt. Als Verstärkerröhre wird eine Philipslampe B 405 verwendet (Glühspannung = 4 Volt, Glühstrom = 0,15 Amp., Verstärkungsfaktor $g = 5$ und Steilheit $S = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Amp./Volt; bei der benutzten Gitterspannung von 20 Volt ist S aber nur etwa $1 \cdot 10^{-3}$ Amp./Volt, während i_{av} der Anodenstrom der Ver-



Schaltung des Ionisationsmanometers in der Verstärkeranordnung

Fig. 5

stärkerröhre, etwa 5 mA beträgt). Es ist nunmehr einleuchtend, daß der Verstärkungsgrad dieser Anordnung gegeben ist durch

$$(65) \quad \frac{\Delta i_{av}}{\Delta i_c} = S \cdot R_1,$$

woraus sich mit $S = 1 \cdot 10^{-3}$ Amp./Volt und $R_1 = 10^8 \Omega$ ein Verstärkungsgrad $= 10^5$ ergibt.

In der Fig. 5 stellt D einen doppelpoligen Umschalter dar, dessen zwei Stellungen bzw. mit $- - -$ und $+++$ bezeichnet sind. G_2 ist ein Milliampereometer, das bei geöffnetem Schalter S den Anodenstrom i_{av} mißt, bei geschlos-

nem Schalter aber die Kompensierung dieses Stromes mit Hilfe einer Spannung von 2 Volt und eines regulierbaren Widerstandes R möglich macht. Ist der Strom kompensiert, so wird D umgeschaltet, und werden die Variationen des Stromes, Δi_{av} , durch das Torsionsfadengalvanometer G_3 geleitet.

Der hier beschriebene Verstärker kann ohne Zweifel für die kleinen, hier in Betracht kommenden Stromvariationen als genau linear betrachtet werden.

Unsere Aufstellung ist derart, daß einer Variation $\Delta i_c = 10^{-10}$ Amp. ein Ausschlag von etwa 1 cm entspricht. Dank dieser großen Empfindlichkeit und der sehr kurzen Einstellzeit reagiert die Anordnung sehr leicht auf alle möglichen Störungen. Es ist daher notwendig, die ganze Anordnung abzuschirmen und so gut wie möglich erschütterungsfrei aufzustellen. Wir haben dies dadurch erreicht, daß wir alles in einen eisernen Kasten mit einer Wanddicke von 5 mm montiert und diesen Kasten auf eine Schicht Kautschukschwämme auf einen schweren eisernen Tisch gestellt haben. Meistens haben wir mit dieser Abschirmung keine Last von elektromagnetischen Störungen empfunden. Die mechanischen Störungen haben wir beseitigen können durch Lötten von fast allen Verbindungen und Umgehen von Schieberwiderständen, wo es nur möglich war.

In unseren ersten Versuchen war das Zerschmettern des Kügelchens B begleitet durch eine mechanische Schwingung der Lampe T , die große Störungen im Ausschlag hervorrief. Wir haben später das Ionisationsmeter T daher immer in ein Stativ montiert, das aus schweren eisernen Balken zusammengestellt ist (im Durchschnitt in der Fig. 3 angedeutet).

Eine weitere Quelle von Störungen ist die Anwesenheit des Restgases. Ist der Druck im Ionisationsmanometer etwa $\frac{1}{100}$ bar, so ist es schon fast unmöglich, einen konstanten Ausschlag des Torsionsfadengalvanometers zu bekommen. Dieses hängt zum Teil damit zusammen, daß der Verdampfung der Flüssigkeit des Temperaturbades Änderungen der Adsorption des Restgases entsprechen. Für einen gut konstanten Ausschlag ist höchstens ein Druck des Restgases von etwa $\frac{1}{1000}$ bar zulässig.

§ 9. Die Registrierung und ihre Verwertung

Eines der beiden Kügelchen einer Wolframbogenlampe haben wir mittels einer Linse auf das Spiegelchen des Galvanometers abgebildet. Gleich hinter dieser Linse ist ein Schirm aufgestellt mit zwei kleinen Löchern. Vor dem Spiegelchen steht eine zweite Linse, die die beiden Löcher abbildet in die Ebene, worin sich eine photographische Platte bewegt. Auf diese Ebene fallen die beiden Bilder nicht in der gleichen Höhe ein, sondern das eine kommt schräg über das andere. Bevor der eigentliche Versuch gemacht wird, wird das eine Lichtbündel zwischen dem Spiegelchen und der Platte aufgefangen durch einen kleinen Schirm, der mittels eines dünnen Wolfram- oder Silberfadens aufgehängt ist. Der Abstand zwischen dem Lichtpunkt auf dem Schirm und dessen oberer Kante ist etwa der Entfernung der Kugel *Y* von dem Kügelchen *B* (vgl. Figg. 3 und 4) gleich, zur Erlangung gleicher Fallzeiten.

Bei unseren ersten Versuchen wurde die photographische Platte (18 × 24 cm) in ihrer Längsrichtung durch einen kleinen Motor aufgezogen. Die Geschwindigkeit *v* der Platte konnte innerhalb weiter Grenzen variiert werden und sowohl gleich vor wie nach dem Versuch bestimmt werden. Sobald die Platte hoch genug kam, zeichnete das nicht vom Schirme aufgefangene Lichtbündel den Stand des Galvanometers auf der Platte an, zur Kontrolle, daß vor dem eigentlichen Versuch keine Störungen anwesend sind und zur Registrierung eines etwaigen Ganges des Galvanometers.

In der Fig. 6, in welcher wir eine Registrierung als Beispiel wiedergegeben haben, korrespondiert die Linie *a* bis an den Punkt *b* mit dem störungsfreien Anfangszustand. Nachdem die Platte über einen Abstand von einigen Zentimetern das Lichtbündel passiert hatte, wurde ein Stromkreis geschlossen, demzufolge zu gleicher Zeit der dünne Silberfaden, der den Schirm trug, und der Faden *W* (Figg. 3 und 4) durchschmolzen. Das zweite Lichtbündel traf also die Platte (im Punkt *c* in der Fig. 6) gerade im Augenblick, als das Gas seine Strömung durch die Röhre *C* anfang. Sobald der größere Teil der Platte passiert war, wurde der Motor ausgeschaltet und die Kompensation mit Hilfe des Widerstandes *R* (vgl.

auf
alles
hori
des
schl
fixie
troll
tung
Bew
Plat
öft
ganz
feste
bünd
einf
del
rade
Mon
Aus
Gal
rech
Lini
h
Ach
nate
chen
schl
keit
(von

eine
nach
schl
dies
Die
Vers
inter
lamp

Fig. 5) wiederhergestellt, so daß die Lichtbündel wieder links auf die Platte kamen (bei e in der Fig. 6). Dadurch, daß wir alles sich selbst überließen, beschrieben die beiden Punkte horizontale Linien f und g , die dem fortwährenden Zuströmen des Gases in die Lampe T entsprachen, und die die Ausschlagsrichtung des Galvanometers in bezug auf die Platte fixierten. Zur Kontrolle, daß diese Richtung senkrecht auf der Bewegungsrichtung der Platte stand, ließen wir öfters während des ganzen Versuchs ein festes drittes Lichtbündel auf die Platte einfallen. Dieses Bündel beschrieb eine Gerade h , die bei richtiger Montierung auf der Ausschlagsrichtung des Galvanometers senkrecht stehen muß. Die Linien f (oder g) und h formen also die Achsen des Koordinatensystems, in welchem wir den Ausschlag y in Abhängigkeit vom Produkt vt (von Geschwindigkeit und Zeit) ablesen müssen.

Bei unseren späteren Versuchen wird die Platte mit Hilfe eines Motors in erster Instanz gesenkt und es ist möglich, nach dem Passieren der Platte bei ungenügendem Endausschlag die Platte wieder nach oben zu bewegen. Man kann dieses Hin- und Hergehen der Platte beliebig oft wiederholen. Die genaue Auswertung der Platte wird in unseren späteren Versuchen dadurch erreicht, daß mit Hilfe eines Pendels, das intermittierend einen Kondensator durch eine kleine Glühlampe entladet, eine Zeitmarke auf die Platte eingetragen



Registrierung des Versuches (iv) mit Argon

Fig. 6

wird. Die Reihe der Zeitmarken ersetzt zu gleicher Zeit die Linie h .

Zum besseren Vergleich mit der theoretischen Kurve haben wir alle unsere photographischen Resultate in einer Orientierung wiedergegeben, die übereinstimmt mit der Fig. 2.

Die in dieser Weise erhaltenen Photographien haben wir wie folgt ausgearbeitet. Die Platte wird auf Millimeterpapier gelegt und y wird in Abhängigkeit von vt abgelesen. Die Quotienten y/t werden bestimmt. Nach (60) und (49) ist

$$(66) \quad \frac{y}{t} = q K \psi \left(\frac{t}{\vartheta} \right) = Q \psi \left(\frac{t}{\vartheta} \right),$$

so daß bei bekanntem Q für jede Ablesung (y, vt) ein Wert von ψ berechnet werden kann. Für diese Werte von ψ werden der Fig. 1 die korrespondierenden Werte von t/ϑ entnommen, die, in die entsprechenden t 's dividiert, Werte für ϑ geben. Wenn wir das richtige Q ansetzen, so müssen wir für alle Ablesungen dasselbe ϑ erhalten. In der Praxis ist Q aber nur angenähert bekannt, und wir sind daher in einer Weise verfahren, die sich am besten an einem Beispiel (vgl. Tab. 5) erläutern läßt.

In dieser Tabelle haben wir die Ausarbeitung der Fig. 6 gegeben, die sich bezieht auf eine Strömung des Argons durch eine Röhre mit $L = 16,0$ cm und $2r = 0,0159$ cm bei einer Temperatur von $84,3^\circ K$ (Bad von etwa gleichen Volumina flüssigen Stickstoffs und flüssigen Sauerstoffs). Für verschiedene

Tabelle 5

$$v = 0,552 \text{ cm/sec; } p_1 = 0,61 \text{ bar; } i_a = 3,60 \text{ mA}$$

t	$\frac{y}{t} = Q\psi$	ϑ für				
		$Q = 0,5$	$Q = 1$	$Q = 2,5$	$Q = 5$	$Q = 10$
7,2	0,104	4,7	6,5	9,0	10,9	12,8
9,1	0,165	4,3	6,7	9,8	12,2	14,5
10,9	0,214	4,2	7,0	10,7	13,5	16,3
12,7	0,260	3,9	7,2	11,5	15,0	18,2
14,5	0,298	3,6	7,5	12,5	16,2	20,0
16,3	0,327	3,5	7,9	13,5	17,7	21,9
ϑ		4,0	7,1	11,2	14,2	17,3
$\pm \Sigma \vartheta - \vartheta $		- 2,2	+ 2,4	+ 8,0	+ 12,3	+ 16,5

in ziemlich willkürlicher Weise angenommene Werte von Q ist für alle Ablesungen (y, vt) das ϑ in der oben angegebenen Weise bestimmt. Für jedes Q ist der Mittelwert $\bar{\vartheta}$ von ϑ und die Summe der Absolutwerte von $(\bar{\vartheta} - \vartheta)$ berechnet. Diese Summe haben wir überdies mit dem $+$ - oder $-$ -Zeichen versehen, je nachdem für anwachsendes ψ ein zu- oder abnehmendes ϑ gefunden wurde.

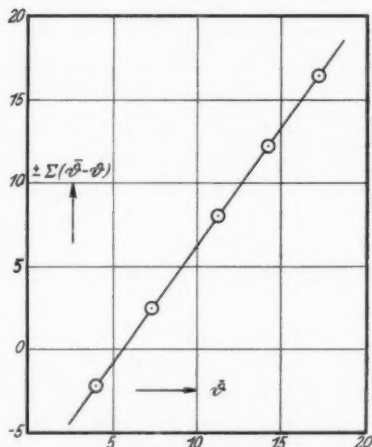
In der Fig. 7 haben wir diese Summe, die ein Maß ist für den Fehler in der Wahl von Q , gegen $\bar{\vartheta}$ graphisch dargestellt.

Durch Interpolation haben wir dieser Figur den Wert $\vartheta = 5,5$ entnommen, wofür diese Summe $= 0$ ist. Dieses ϑ betrachten wir als die gesuchte Größe. Die Interpolation ist sehr zuverlässig, weil wir gefunden haben, daß die Punkte

$(\bar{\vartheta}, \pm \Sigma |\bar{\vartheta} - \vartheta|)$ immer mit ziemlich guter Annäherung auf einer Geraden liegen, wie es z. B. die Fig. 7 zeigt. Bei diesem Verfahren ist es gewünscht, die Q 's nicht in der nächsten Umgebung des richtigen Q zu wählen, weil sonst die systematischen Abweichungen, die den linearen Verlauf in der Fig. 7 veranlassen, relativ zu stark von den zufälligen Abweichungen beeinflußt werden.

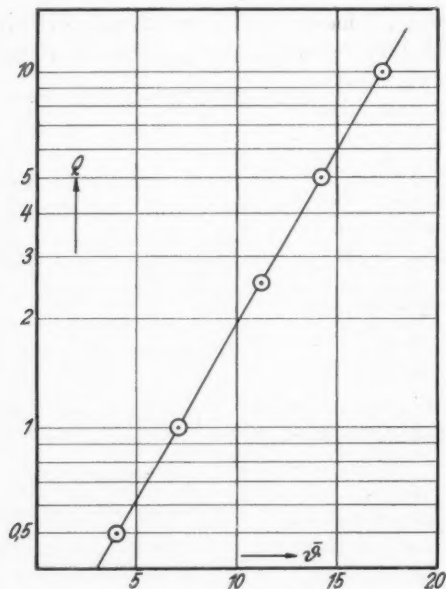
Aus dem gefundenen ϑ , den oben genannten Werten von L , $2r$ und T und den Gleichungen (47) und (59) folgt $\tau_e = 1,70 \cdot 10^{-5}$ Sek. für Argon auf Glas bei der genannten Temperatur.

Die Q -Werte der Tab. 5 haben wir in der Fig. 8 gegen $\bar{\vartheta}$ eingetragen. Es hat sich ergeben, daß $\log Q$ immer mit großer Genauigkeit linear von $\bar{\vartheta}$ abhängt, was die Interpolations-



Interpolationsverfahren
für die Bestimmung von ϑ
Fig. 7

tion wesentlich vereinfacht. Es versteht sich, daß den Figg. 7 und 8 keine physikalische Bedeutung zukommt; sie sind hier nur wiedergegeben, um die genannten, a priori schwer verständlichen linearen Abhängigkeiten zu illustrieren. Der Fig. 8 haben wir für $\vartheta = 5,5$ $Q = 0,7$ entnommen. Mit diesem Wert von Q und einem geschätzten Wert von q haben wir $K \approx 3,3 \cdot 10^{10}$



Interpolationsverfahren für die Bestimmung von Q

Fig. 8

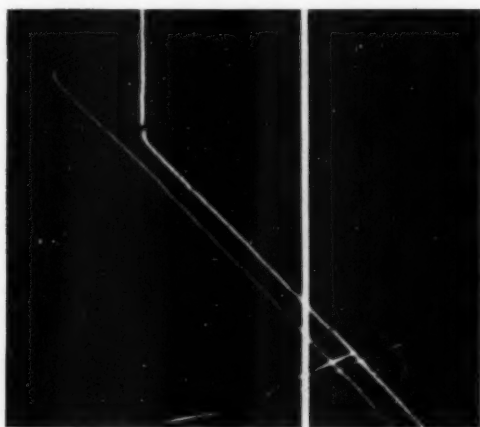
gefunden in genügender Übereinstimmung mit dem Wert $K = 3,9 \cdot 10^{10}$, den wir aus (41) für diesen Versuch berechnet haben.

Es gibt noch eine andere Methode der Verwertung der Photographien, die prinzipiell viel besser und einfacher ist als die im vorhergehenden beschriebene. Wenn man nämlich eine photographische Kurve und eine in willkürlichem Maßstab gezeichnete theoretische Kurve (vgl. Fig. 2) in geeigneter Weise zueinander dreht, muß es nach § 5 immer möglich sein, den gegenseitigen Stand derart zu bestimmen, daß bei

Betrachtung aus einem weit entfernten Punkt (mit Hilfe eines Fernrohrs) die beiden Kurven zusammenfallen. Wir haben diese Methode auch wirklich verwendet. In der Praxis war sie aber viel schwieriger als sie scheint, und sie ergab uns weniger genaue Resultate als die andere Methode. Wir haben daher alle Photographien nach der ersten Methode verwertet und die ihr entsprechenden Resultate als maßgebend betrachtet.

§ 10. Die Ergebnisse der Strömungsversuche

In den Tab. 6 und 8 haben wir die meisten unserer gelungenen Versuche über die Adsorptionszeiten von Argon, Neon und Stickstoff auf Glas zusammengefaßt.



Versuch (c) mit Argon

Fig. 9

Wir wollen uns zuerst auf die Argonmessungen (Tab. 6 und die Figg. 9—16) beschränken. Die große Zahl dieser Messungen erklärt sich folgendermaßen. In Verf. Dissertation sind 24 Messungen wiedergegeben, von denen damals nur die sechs letzten (s), ... (x) als einwandfrei betrachtet wurden, und wohl deshalb, weil nur für sie ein gut reproduzierbares Reinigungsverfahren der Strömungsröhre angegeben war.

(Fortsetzung S. 543)

Versuch	Versuchsdatum	Nummer der Röhre	L , Länge der Röhre, in Zentimeter	$2r$, Durchmesser der Röhre, in μ	Montage	Reinigungsverfahren	Pumpverfahren	Nachbehandlung	Druck des Restgases, in „bar Argon“	T , absolute Temperatur, in $^{\circ}K$	$10^6/T$	p , in bar	$10^{-12} p$	i_a , in mA	Nummer der photographischen Platte ¹⁾
(c)	1. 12. 27	23	19,9	148	a_1	—	c	—	—	178	562	1,49	3,7	3,00	39*
(d)	10. 12. 27	29	21,6	159	a_1	—	c	—	—	152	658	1,68	4,1	2,86	41
(e)	24. 2. 28	28	15,7	155	a	a	a	a	$\wedge 0,00001$	78,2	1279	0,55	1,35	3,20	65
(f)	25. 2. 28	29	16,0	159	a	a	a	a	$\wedge 0,00001$	78,5	1274	0,53	1,30	2,61	66
(u)	29. 2. 28	24a	6,5	140	a	a	a	a	0,0003	78,2	1279	0,50	1,23	2,85	67
(v)	1. 3. 28	19	16,5	109	a	a	a	a	0,007	90,0	1111	1,21	2,88	5,70	68
(w)	3. 3. 28	29	16,0	159	a	a	a	b	$\wedge 0,00024$	84,3	1186	0,61	1,50	3,60	69*
(x)	5. 3. 28	28	15,7	155	a	a	a	a	0,00013	90,0	1111	0,56	1,38	3,47	70
(y)	13. 11. 29	60	18,9	279	b	c	a	a	$\wedge 0,0043$	78,3	1277	0,44	1,08	1,28	117
(u ⁱ)	20. 11. 29	24a	6,1	143	b	d	a	a	$\wedge 0,0025$	78,9	1267	0,54	1,33	2,10	118
(u ⁱⁱⁱ)	30. 11. 29	24a	6,1	151	b	d ₁	a	a	$\wedge 0,0020$	79,0	1266	0,51	1,25	2,60	120
(u ^{iv})	5. 12. 29	24a	6,1	153	b	e	a	a	0,00026	79,7	1255	0,48	1,18	1,82	121
(u ^v)	12. 12. 29	24a	6,1	156	b	e	a	a	0,0019	78,3	1277	0,43	1,01	1,78	122
(dk ₂)	24. 12. 29	63	19,4	143	d	h	a	—	etwa 0,003	89,4	1119	0,30	0,7	1,30	124
(dk ₃)	24. 12. 29	63	19,4	143	d	h	a	—	etwa 0,003	77,9	1284	0,20	0,4	1,23	125
(dl ₁)	15. 1. 30	64	22,1	141,7	d	h	a	—	etwa 0,004	78,5	1274	0,21	0,5	1,60	126
(dm ₁)	10. 2. 30	64	21,1	141,7	d	j	a	a	0,00013	90,4	1106	0,36	0,8	2,84	127
(dm ₂)	10. 2. 30	64	21,1	141,7	d	j	a	a	etwa 0,00013	90,2	1109	0,34	0,8	2,80	128
(dm ₃)	10. 2. 30	64	21,1	141,7	d	j	a	a	etwa 0,00013	78,1	1280	0,21	0,7	0,80	129
(dm ₄)	10. 2. 30	64	21,1	141,7	d	j	a	a	etwa 0,00013	78,1	1280	0,25	0,8	0,80	130*
(do ₁)	10. 3. 30	63	18,9	143	e	k	d	a	0,0019	89,0	1124	0,37	0,9	2,60	135
(do ₂)	10. 3. 30	63	18,9	143	e	k	d	a	0,0002	78,0	1282	0,25	0,8	1,02	137
(dq ₁)	24. 3. 30	63	18,7	143	e	k	e	a	0,00002	90,0	1111	0,30	0,7	2,68	141
(dq ₂)	24. 3. 30	63	18,7	143	e	k	e	a	etwa 0,00002	90,0	1111	0,33	0,8	2,66	142
(dq ₃)	24. 3. 30	63	18,7	143	e	k	e	a	etwa 0,00002	78,3	1277	0,25	0,6	1,00	143
(dq ₄)	24. 3. 30	63	18,7	143	e	k	e	a	etwa 0,00002	90,0	1111	0,36	0,9	2,64	144*
(dr ₁)	31. 3. 30	63	18,7	143	e	k	e	a	0,00036	90,1	1110	0,30	0,7	2,80	145
(dr ₂)	31. 3. 30	63	18,7	143	e	k	e	a	etwa 0,00036	90,1	1110	0,30	0,7	2,72	146
(dr ₃)	31. 3. 30	63	18,7	143	e	k	e	a	etwa 0,00036	78,6	1272	0,20	0,4	2,68	147
(dt ₁)	19. 5. 30	24a	6,1	166,6	f	l	a	a	0,00004	78,4	1276	0,34	0,8	2,88	149
(dt ₂)	20. 5. 30	24a	6,1	166,6	f	l	a	a	0,00021	78,6	1272	0,33	0,8	1,20	150
(dt ₃)	20. 5. 30	24a	6,1	166,6	f	l	a	a	0,00026	90,0	1111	0,42	1,0	1,16	151
(dt ₄)	20. 5. 30	24a	6,1	166,6	f	l	a	a	etwa 0,00026	90,0	1111	0,39	0,9	1,16	152
(du ₁)	2. 6. 30	65	20,8	144,0	e	m	a	a	0,00065	90,0	1111	0,39	0,9	3,20	153
(du ₂)	2. 6. 30	65	20,8	144,0	e	m	a	a	0,00013	81,8	1223	0,34	0,8	1,40	154
(du ₃)	2. 6. 30	65	20,8	144,0	e	m	a	a	etwa 0,00013	86,5	1156	0,31	0,7	1,40	155
(du ₄)	3. 6. 30	65	20,8	144,0	e	m	a	a	0,00027	89,5	1117	0,41	1,0	2,68	156
(dv ₁)	16. 6. 30	64	19,4	141,7	e	k	a	a	0,00056	90,1	1110	0,28	0,6	2,90	157*
(dv ₂)	16. 6. 30	64	19,4	141,7	e	k	a	a	etwa 0,00056	82,2	1217	0,30	0,7	2,80	158*

1) Das Sternchen * hinter der Nummer deutet auf die Reproduktion

in die

Tabelle 6

$10^{-12} \cdot v$	i_a in mA	Nummer der photographischen Platte γ	v , Geschwindigkeit der Platte, in cm/sec	θ , in sec	\bar{t} , in sec	$10^8 \cdot t_e$, in sec	$10^{-12} \cdot a_1 = 10^{-12} \cdot v_1 t_e$	Q_2	Q_1	Q_2/Q_1	Q_3	Qualifikation des Versuchs
3,7	3,00	39*	0,654	etwa 0,4	etwa 0,6	$\wedge 0,02$	$\wedge 0,07$	—	1,10	—	0,66	a
4,1	2,86	41	0,698	etwa 0,4	etwa 0,6	$\wedge 0,02$	$\wedge 0,08$	—	1,36	—	1,11	a
1,35	3,20	65	0,151	17,0	28,0	5,3	7	0,43	0,63	0,68	$> 0,31$	a, b
1,30	2,61	66	0,153	21	35	6,8	9	0,65	0,53	1,22	$> 0,39$	a, b
1,23	2,85	67	0,775	3,5	5,8	5,3	7	0,64	0,91	0,70	$> 0,48$	a, b
2,98	5,70	68	0,41	5,7	9,4	0,77	2,3	0,70	0,82	0,85	$> 0,54$	a, b
1,50	3,60	69*	0,552	5,5	9,1	1,70	2,5	0,70	0,84	0,83	$> 0,57$	a, d
1,38	3,47	70	0,78	2,6	4,3	0,76	1,0	0,62	0,70	0,89	$> 0,54$	a, d
1,08	1,28	117	0,80	etwa 47	etwa 77	etwa 32	35	14	1,28	10,9	$> 1,39$	g
1,33	2,10	118	0,885	4,2	6,9	7,6	10	2,5	2,0	1,25	$> 1,5$	a, e
1,25	2,60	120	0,859	12,0	19,7	24	30	12	4,0	3,0	$> 2,6$	g
1,15	1,82	121	0,750	7,9	13,0	16,3	19	2,3	1,6	1,4	$> 1,0$	d
1,09	1,78	122	0,778	5,7	9,4	12,3	13	0,83	1,3	0,64	$> 0,6$	f
0,7	1,30	124	0,964	6,2	10,2	1,04	0,8	0,8	0,23	3,5	$> 0,59$	a
0,4	1,23	125	0,208	92	151	16,4	8	0,4	0,145	2,8	$> 1,6$	a, b
0,5	1,60	126	0,108	426	701	57,5	30	1,7	0,18	9,5	$> 1,65$	b, g
0,8	2,84	127	1,00	16,8	27,6	2,42	2,1	0,82	0,54	1,52	$> 0,57$	a
0,8	2,90	128	0,416	20,2	33,2	2,92	2,4	0,72	0,50	1,44	$> 0,46$	a
0,7	2,80	129	0,083	396	652	58,3	30	0,240	0,09	2,7	$> 0,06$	a, c
0,6	2,80	130*	0,083	312	514	46,3	28	0,228	0,11	2,1	$> 0,075$	a, b
0,2	2,60	135	0,445	8,68	14,3	1,56	1,4	0,66	0,57	1,2	$> 0,57$	a, b
0,0	1,02	137	0,195	207	340	38,8	24	0,62	0,15	4,1	$> 0,10$	b
0,5	2,68	141	0,362	17,2	28,3	3,24	2,4	0,85	0,48	1,8	$> 0,49$	a
0,5	2,66	142	0,379	18,0	29,6	3,39	2,7	0,84	0,53	1,6	$> 0,46$	a
0,0	1,00	143	0,0865	306	504	59,0	37	0,40	0,15	2,7	$> 0,05$	c
0,5	2,64	144*	0,392	17,8	29,3	3,35	3,0	0,92	0,57	1,6	$> 0,49$	a
0,7	2,80	145	0,388	17,7	29,1	3,33	2,5	1,00	0,50	2,0	$> 0,54$	a
0,7	2,72	146	0,388	16,8	27,6	3,16	2,3	0,92	0,49	1,9	$> 0,50$	a
0,4	2,68	147	0,0833	376	619	72,4	35	2,02	0,32	6,3	$> 0,12$	c
0,5	2,68	149	0,794	9,1	15,0	22,2	18	12,5	3,0	4,2	$> 3,17$	b
0,5	1,20	150	0,822	8,9	14,6	21,6	17	2,8	1,2	2,3	$> 1,11$	f
1,0	1,16	151	1,36	0,66	1,09	1,54	1,5	3,0	1,5	2,0	$> 2,68$	a
0,4	1,16	152	1,39	0,60	0,99	1,39	1,3	2,7	1,4	1,9	$> 2,50$	a
0,3	1,20	153	0,402	10,1	16,6	1,52	1,5	1,6	0,67	2,4	$> 1,02$	a
0,3	1,40	154	0,219	98	161	15,4	1,3	1,6	0,26	6,1	$> 0,32$	b, g
0,7	1,40	155	0,229	25,5	42	3,94	3,0	0,57	0,23	2,5	$> 0,40$	b
1,0	2,68	156	0,389	14,1	23,2	2,15	2,2	1,4	0,60	2,3	$> 0,89$	a
0,6	2,90	157*	0,437	27	44	4,7	3,2	0,74	0,48	1,5	$> 0,42$	a
0,7	2,80	158*	0,103	218	359	38	28	1,41	0,49	2,9	$> 0,23$	a

in dieser Arbeit hin.

Erläuterungen zu der Tabelle 6

Montage

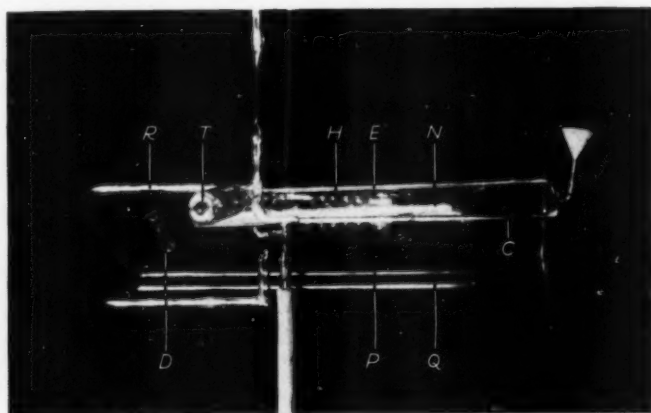
- a* Einfacher Apparat mit leeren Kühlgefäßen (nicht in der Fig. 3 wieder-
gegeben; für die Bedeutung dieser Kühlgefäße vergleiche „Nach-
behandlung *a*“). Triode und Diode mit spiralförmigen Elektroden.
Das Gas strömt in das zweite Gefäß ein über ein kleines konisches
Röhrchen (nicht in den Figuren angegeben), das den Zweck hat, die
Strömungsröhre für Staubteilchen zu schützen. Der Strömungs-
widerstand dieses Röhrchens ist verschwindend klein gegen den
Widerstand der eigentlichen Strömungsröhre. Nicht gealterter Wolfram-
faden in der letzten Pipette (vgl. *W* in der Fig. 3).
- a*₁ Wie *a*, jedoch ohne Kühlgefäße und konisches Röhrchen.
- b* Wie *a*, jedoch mit zwei Trioden mit Ni-anoden und -gitter.
- d* Mehrfacher Apparat. Kohle in den Adsorptionsröhren *P* und *Q*.
Ohne konisches Röhrchen. Auch eine Vorrichtung zum Spülen mit
Wasser am Ende der Strömungsröhre.
- e* Wie *d*, jedoch mit Silikagel in den Adsorptionsröhren.
- f* Wie *d*, jedoch mit Silikagel und mit einem konischen Röhrchen.

Reinigungsverfahren

Immer ist mit destilliertem Wasser nachgespült, wie für die Ver-
suche (*s*) bis (*x*) im Texte beschrieben ist.

- a* Wie für die Versuche (*s*) bis (*x*) beschrieben. 3 Proz. Fluorwasser-
stoffsäure aus einer Ebonitflasche. Beim Reinigen sind die Abfluß-
röhrchen mit verschließbaren Gummiröhrchen versehen.
- c* 3 Proz. Fluorwasserstoffsäure aus einer Paraffinflasche. Abflußröhrchen
mit eingefetteten Hähnen versehen (vgl. Fig. 10), in welcher ein mehr-
facher Apparat in der Montage für das Reinigungsverfahren *c* ab-
gebildet ist; die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in der
Fig. 4, § 7).
- d* Wie *c*, jedoch mit entfetteten Hähnen.
- d*₁ Wie *d*, jedoch möglicherweise Verbrennungsgase der Flamme im
Apparat, während die Strömungsröhre noch mit Wasser gefüllt war.
- e* 3 Proz. Fluorwasserstoffsäure aus einer Paraffinflasche. Die Gummi-
röhrchen, die beim Reinigen die Abflußröhrchen abschließen, die
Hände des Experimentators, usw. sind sorgfältig entfettet.
- h* Die Röhre ist etwa 50 Std. mit Chromsäure (10 Volumteile gesättigte
 $K_2Cr_2O_7$ -Lösung gemischt mit 4 Volumteilen H_2SO_4) gespült. Gummi-
röhrchen, usw. entfettet.
- j* Wie *h*, jedoch auch Trichterröhre und ganze Umgebung der Strömungs-
röhre während etwa 50 Std. mit Chromsäure in Berührung gelassen.
- k* Wie *j*, jedoch die chromeisernen Verschlüsse (*R*, *U* in der Fig. 4), das
Adsorptionsmaterial in den Röhren *P* und *Q* und die verschiedenen
Wolframfadenpfropfe (*S* und die Pfröpfe, die die Kohle in *P* und *Q*
an ihrer Stelle halten) sind vorher auf etwa 550° C im Vakuum aus-
geglüht, um das anhaftende Fett zu entfernen.

- l* Wie *a*. Gummiröhrchen, usw. entfettet. Verschlüsse, Silikagel und Wolframpfröpfe ausgeglüht wie unter *k*.
m Wie *k*, jedoch nach dem Reinigen mit Chromsäure während einiger Minuten Fluorwasserstoffsäure aus einer Ebonitflasche durchgesaugt.



Die Aufstellung des mehrfachen Apparates für die Reinigung nach *c*
 Fig. 10

Pumpverfahren

- a* 2 Std. bei 400° C und 1 Std. bei 300° C.
c 3 Std. bei 400° C.
d 4 Std. bei 400° C und 1 Std. bei 300° C.
e 7 Std. bei 400° C und 1 Std. bei 300° C.

Nachbehandlung

- a* Nach dem Altern der Glühkathodenröhren ist die Strömungsröhre während einer halben Stunde auf 200° C erhitzt. Die leeren Kühlgefäße (vgl. „Montage *a*“) oder die Adsorptionsröhren *P* und *Q* sind während dieser Zeit und auch nachher in flüssigen Stickstoff getaucht, um die vom Glase freigegebenen Gase wie H_2O und CO_2 zu kondensieren.
b Wie *a*, jedoch sind die Kühlgefäße nach der Behandlung bei 200° C während einiger Zeit auf Zimmertemperatur gewesen.

Druck des Restgases

Der Druck des Restgases, das vor dem eigentlichen Strömungsversuch schon in dem zweiten Behälter anwesend ist, kann ein Maß sein für eine mögliche Verunreinigung der Glasoberfläche der Strömungsröhre durch Gasadsorption. Dank der verschwindend kleinen Menge ist die

Zusammensetzung dieses Restgases natürlich unbekannt. Der Druck ist dann auch in „bar Argon“ angegeben, d. h. es ist berechnet, wieviel Argon unter den vorliegenden Umständen einen ebensogroßen Ionenstrom im Ionisationsmanometer hervorrufen würde wie das wirklich vorhandene Gas (vgl. Zusatz II).

Die Adsorptionsdichte a_1

a_1 gibt die maximale Adsorptionsdichte, die bei einem bestimmten Strömungsversuch überhaupt in der Strömungsröhre eintreten kann, nämlich die Adsorptionsdichte, die der Einfallsdichte v_1 am Anfang der Röhre entspricht. Bedenkt man, daß etwa 10^{15} Moleküle in einer monomolekularen Schicht pro Quadratcentimeter adsorbiert werden können, so sieht man, daß die Zahl $10^{-12} \cdot a_1$ angibt, für wieviel Promille die vollständige Bedeckung der Oberfläche am Anfang der Röhre erreicht ist.

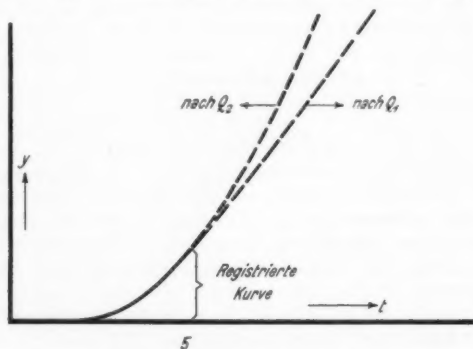
Die Konstante Q

Q_2 ist die konstante Q , wie sie aus der interpolatorischen Berechnung des ϑ hervorgeht (vgl. § 9). Q_1 ist dieselbe Konstante, a priori aus den Versuchsdaten roh abgeschätzt. Q_3 ist der Wert des Q , wie er sich aus der maximalen Neigung der registrierten Kurve ableiten läßt. Für großes t/ϑ ist nämlich $\psi(t/\vartheta) = 1$ und daher nach (66):

$$(67) \quad Q = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dy}{dt}.$$

Qualifikation des Versuchs

- a Genügt gut der Theorie.
- b Kleine Störungen machen das Resultat einigermaßen ungenau.



Zur Qualifikation g; $Q_3/Q_1 > 1$

Fig. 11

- c Ungenaueres Resultat durch zu kleines Q .
- d Die registrierte Kurve zeigt einen Wendepunkt und also ein wenig Sorption.

- e Das ganze Resultat ist durch große Störungen unsicher.
- f Es gibt keinen Q -Wert, für den das ϑ innerhalb der Fehlergrenzen konstant ist. Überdies ist die Kurve dem Anschein nach einigermaßen geknickt, d. h. sie macht mehr oder weniger den Eindruck einer Strömung nach § 6. Am Ende der Diskussion der Argonversuche werden wir aber sehen, daß ein Einfluß einer solchen Strömung bei diesen Versuchen sehr unwahrscheinlich ist.
- g Q_2/Q_1 ist viel größer als eins. D. h. die stationäre Strömung ist viel zu schnell erreicht, wenn man achtgibt auf den Punkt, wo die Kurve anfängt abzubiegen (vgl. Fig. 11). Man kann dieses auch so interpretieren, daß die Kurve zu spät abbiegt, daß sie also einigermaßen den auch unter f genannten Eindruck macht.

(Fortsetzung des Textes von S. 537)

Erst nachdem Verf. promoviert war, wurden die Versuche mit dem mehrfachen Apparat gemacht. Es war natürlich, daß zuerst versucht wurde, die alten Bestimmungen zu reproduzieren, Gleich hierbei ergaben sich große Abweichungen von den Punkten (s)...(x), die wir in einer langen Reihe von Messungen zu beseitigen versucht haben.

Sehen wir ab von den auch hier wiedergegebenen Messungen (c) und (d), die bei höheren Temperaturen vorgenommen sind und die unmeßbar kleine Adsorptionszeiten erkennen lassen, so können wir die früheren nicht einwandfreien Messungen (d. h. die in der Tabelle nicht wiedergegebenen Messungen (a), (b), (e)...(l), (n)...(r)) zusammenfassend beschreiben durch die Formel

$$(68) \quad \tau = 2,91 \cdot 10^{-11} \cdot e^{\frac{2450}{RT}},$$

die der Frenkelschen Formel (31) entspricht. Wir haben die einfachste theoretische Formel angesetzt, weil die Messungen natürlich nicht gestatten, die Temperaturabhängigkeit des Faktors der e -Potenz zu bestimmen. (A) ist mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate aus einer Wolke von den Messungen repräsentierenden Punkten im $\log \tau - 1/T$ -Diagramm berechnet. Diese Punkte liegen aber so unregelmäßig, daß der Formel (68) kein großer Wert beigelegt werden kann.

Als wir nun die Messungen (s)...(x) vornahmen, fanden wir, daß die entsprechenden Meßpunkte ganz aus der Wolke der Punkte (a)...(r) hervortraten, daß weiter die 6 Punkte sich gut im genannten Diagramm durch eine Gerade verbinden ließen und daß die Messungen untereinander als gut reproduzierbar

erschieden, ungeachtet der Verwendung von Strömungsröhren von verschiedenen Dimensionen. Ferner ergab sich, daß der nach dem im § 9 beschriebenen Interpolationsverfahren bestimmte Q -Wert für die Messungen $(s) \dots (x)$ im allgemeinen viel besser mit dem a priori berechneten Q -Wert übereinstimmte als für die Messungen $(a) \dots (r)$.

Alle diese Gründe waren uns Andeutungen, daß es gelungen war, die Strömungsröhren reproduzierbar zu reinigen und die Messungen nach Belieben zu wiederholen.

Das Reinigungsverfahren bei den Versuchen $(s) \dots (x)$ bestand in folgendem. Der Apparat ist mit horizontaler Strömungsröhre über ein Kühlgefäß an der Pumpe angeschmolzen (vgl. auch Fig. 10, in welcher zwar der mehrfache Apparat bei der Reinigung abgebildet ist). Im Raume N (vgl. Fig. 3) mündet eine kleine Trichterröhre, während an beiden Seiten der Strömungsröhre kleine Abflußröhrchen angeschmolzen sind. Mittels dieser drei Röhrchen ist es leicht, die Reinigungsflüssigkeiten unter einer Druckdifferenz einer Atmosphäre durch die Strömungsröhre zu saugen. (Hierzu ist es nötig, den Weg von N über E und G nach der Pumpe zu unterbrechen durch ein dünnes gläsernes Kügelchen [im Sinne von B], das nach dem Reinigen zerschmettert wird.) Das Reinigen besteht aus dem Durchsaugen von verdünnter Fluorwasserstoffsäure während einiger Minuten und aus dem Nachspülen mit destilliertem Wasser während mindestens einer Viertelstunde. Das verwendete Wasser war mehrere Male destilliert (das letztemal in einer Quarzapparatur) und hatte immer ein spezifisches Leitungsvermögen, kleiner als $2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.¹⁾ Zum Schluß bleibt die Strömungsröhre mit diesem Wasser gefüllt und werden die drei genannten Röhrchen so dicht geschmolzen, daß hierbei keine Verbrennungsgase der Flamme in den Apparat gelangen können. Erst jetzt wird der Apparat bei Zimmertemperatur trocken gepumpt.

Wir haben die Messungen $(s) \dots (x)$ durch die Formel

$$(69) \quad \tau = 0,93 \cdot 10^{-11} \cdot e^{\frac{2430}{RT}}$$

1) Das beste in Luft erhaltene Destillat hat nach F. Kohlrausch (Lehrbuch der praktischen Physik. S. 450. Leipzig 1921) ein Leitvermögen von $0,7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

darstellen können. Hieraus geht hervor, daß die $(s) \dots (x)$ entsprechende Adsorptionswärme etwa gleich derjenigen der Formel (68) ist, während der Faktor der e -Potenz nur etwa ein Drittel ist.

Die Formel (69) haben wir damals als charakteristisch für die Adsorptionszeit von Argon auf mit Fluorwasserstoffsäure gereinigtem Glas betrachtet.

Erst später (vgl. Zusatz II) haben wir noch eine mögliche Fehlerquelle für die Versuche $(s) \dots (x)$ gefunden: der Durchschmelzfaden W im Pipettensystem war niemals entgast.

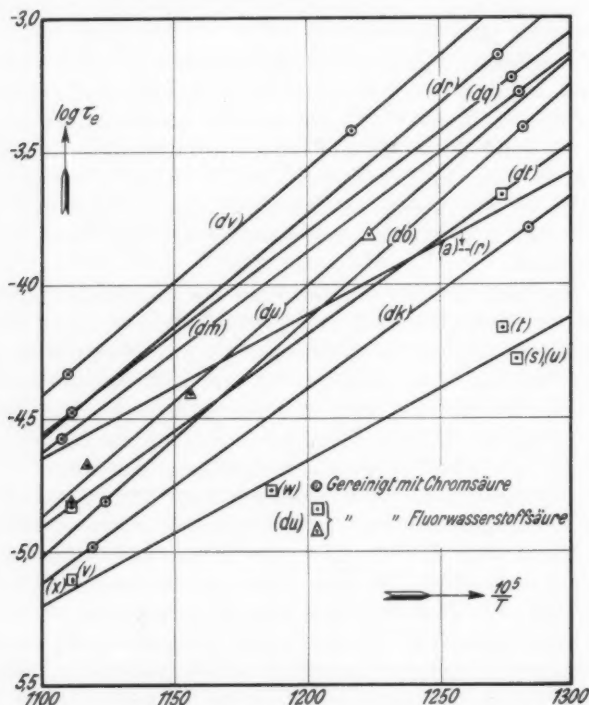
Die den Formeln (68) und (69) entsprechenden Linien haben wir in der Fig. 12 wiedergegeben.

Es ist nun leicht, an der Hand dieser Figur und der Tab. 6 mit ihren Erläuterungen unsere späteren Versuche zu beschreiben.

Nachdem es uns in einer Reihe von hier nicht wiedergegebenen Versuchen ($(da) \dots (dj)$) nicht gelungen war, mit dem mehrfachen Apparat die Messungen $(s) \dots (x)$ zu reproduzieren, haben wir nach dem einfachen Apparat zurückgegriffen. Daß der Versuch (y) eine etwa fünfmal größere Adsorptionszeit lieferte, als sie nach den Versuchen $(s) \dots (x)$ erwarten ließ, befremdete uns nicht so sehr, als wir bemerkten, daß die eingefetteten Hähne der Abflußröhrchen (vgl. Fig. 10) die Möglichkeit eröffneten für die Ausbreitung einer monomolekularen Fettschicht über das Wasser in die Röhre hinein. Die Hähne wurden entfettet und überdies wurde die Strömungsröhre des Versuches (u) verwendet. Tatsächlich fanden wir nun in (u') eine Adsorptionszeit, $7,6 \cdot 10^{-5}$, die ziemlich gut mit den Messungen $(s) \dots (x)$ übereinstimmte. Wir ließen nun die Hähne fort und kopierten den Versuch (u) noch genauer (sogar bezüglich des in den Versuchen $(s) \dots (x)$ gefundenen Fehlers) und mit größter Sorgfalt ((u^{IV}) und (u^V)), aber umsonst. Wiewohl die Kurven von (u^{IV}) und (u^V) ziemlich schlecht mit der Theorie im Einklang stehen, deuten sie mit Sicherheit auf größere Adsorptionszeiten hin als die Versuche $(s) \dots (x)$ und (u) .

Nach dieser Enttäuschung haben wir die Versuche mit dem mehrfachen Apparat wieder aufgenommen und die Reinigung mit Chromsäure zur Durchführung gebracht. Noch zweimal haben wir später einen Versuch mit Fluorwasserstoffsäure ge-

macht $((dt$ und $(du))$, als wir bemerkten, daß die Säure bei den Versuchen $(s)...(x)$ aus einer Ebonitflasche, bei den Versuchen $(y)...(u^v)$ aus einer Paraffinflasche stammte. Wiewohl ziemlich unwahrscheinlich, schien es uns möglich, daß die nach dem Gefühl fettige Paraffinflasche die Flüssigkeitsoberfläche ver-



Die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionszeit des Argons auf Glas;
Übersicht über die Versuche

Fig. 12

unreinigen würde. Die Fig. 12 läßt aber deutlich erkennen, daß diese Verwechslung der Flaschen mindestens nicht allein für die Diskrepanzen verantwortlich sein kann.

Es ist also nicht gelungen, die Versuche mit Fluorwasserstoffsäure als Reinigungsmittel zu reproduzieren. Eines ist hierbei

Adsorp

aber n
versuch
wendet
wird, s
des Du
Es ist
gungsve
Wirkun
schied
verfahr
fettete
Chroms
„ du “-K
der mit
 (dq) , $(d$
wärmen
sonders

Vie
wärme
gesetzt

Da
stoffsäu
würde
mit dem
lach, d
erzählte
Aufspal
nieders
platte in
dagegen

Be
und $(dv$
hervorz
wesentli
 (dm) ein
sich, da
nicht ge
verschie
große M

aber noch zu bemerken. Im voraus haben wir durch Wageversuche bestimmt, daß das für unsere Strömungsröhren verwendete Glas sehr schnell durch Fluorwasserstoffsäure gelöst wird, so schnell, daß sich in einigen Minuten eine Vergrößerung des Durchmessers der Röhre von etwa 1 Mikron ergeben kann. Es ist unter diesen Umständen einleuchtend, daß dem Reinigungsverfahren m (vgl. die Erläuterungen zur Tab. 6) einer gleichen Wirkung entspricht als dem Verfahren a und l . Der Unterschied ist nur, daß bei dem vierfachen Versuch (du) (Reinigungsverfahren m) die Umgebung der Strömungsröhre ebenso gut entfettet ist als bei dem endgültigen Reinigungsverfahren mit Chromsäure. Bemerkenswert ist nun, daß die Neigung der „ du “-Kurve“ in der Fig. 12 gut übereinstimmt mit der Neigung der mittleren Kurve, die den besten „Chromsäureversuchen“ (do), (dq), (dr) und (dv) entspricht (vgl. die Werte der Adsorptionswärmen in der Tab. 7, S. 551), während die „ dt “-Kurve“ und besonders die „ $(s)...(x)$ -Kurve“ eine kleinere Neigung aufweisen.

Vielleicht darf man hieraus schließen, daß die Adsorptionswärme von der verwendeten Säure fast unabhängig ist, vorausgesetzt nur, daß alles sehr sorgfältig entfettet ist.

Daß andererseits ein Reinigungsverfahren mit Fluorwasserstoffsäure eine andere Oberflächenbeschaffenheit hervorrufen würde als die Reinigung mit Chromsäure, wäre im Einklang mit den Stern-Gerlach'schen Erfahrungen. Prof. Dr. W. Gerlach, der am 15. Februar 1928 unser Laboratorium besuchte, erzählte, daß gelegentlich der Versuche über die magnetische Aufspaltung des Silberatomstrahls gefunden war, daß der Silber-niederschlag auf einer mit Fluorwasserstoffsäure gereinigten Glasplatte immer körnig, auf einer mit Chromsäure gereinigten Platte dagegen homogen war.

Betrachten wir nun die Versuche mit Chromsäure (dk)...(dr) und (dv) (vgl. die Figg. 13—16), so haben wir nur einen Fehler hervorzuheben, der den Wert der ersten Versuche (dk)...(dm) wesentlich herabsetzt. Es wurden nämlich nach dem Versuch (dm) einige Öltröpfchen in der Pumpröhre gefunden. Es zeigte sich, daß das Adsorptionsmaterial in den Röhren P und Q , die nicht genügend entfetteten chromeisernen Verschlüsse und die verschiedenen Wolframfadenpfropfe beim Erhitzen im Vakuum große Mengen Verunreinigung abgaben. Nachdem wir diesen

Fehler beseitigt hatten (Reinigungsverfahren k), haben wir keinen einzigen Einwand gegen unsere Versuche mehr auffinden können. Nur könnte man annehmen, daß die innere Oberfläche des Apparats (überall, wo sie nicht mit Chromsäure in Verbindung gewesen ist) durch eine Öl- oder Fettschicht bedeckt ist, die sich später über die reine Wasseroberfläche ausbreitet und so



Versuch (dm_s) mit Argon

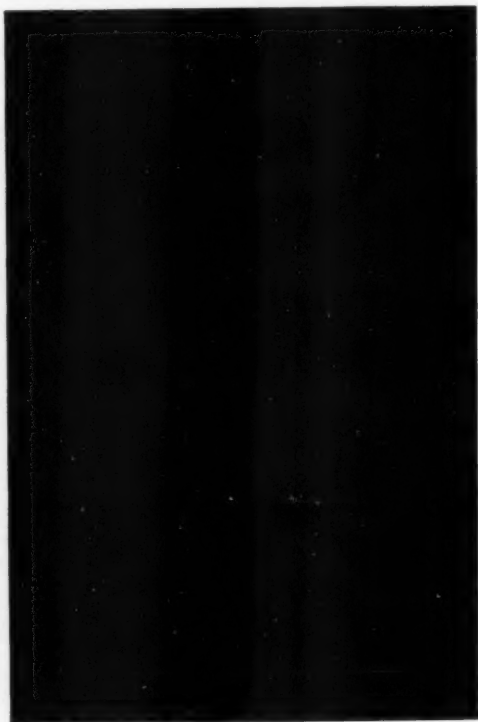
Fig. 13

in die Strömungsröhre gelangt. Diese Annahme scheint uns aber wenig plausibel.

Die Versuche (do), (dq), (dr) und (dv) betrachten wir also als ganz einwandfrei.

Das schönste erhaltene Resultat ist die völlige Übereinstimmung zwischen den Punkten (dq_1), (dq_2), (dq_3), (dr_1) und

($d r_2$). (Daß die Punkte ($d q_3$) und ($d r_2$) nicht genau übereinstimmen, ist vielleicht einer größeren Ungenauigkeit in der Verwertung der Kurven mit so großer Adsorptionszeit zuzuschreiben.)



Versuch ($d q_4$) mit Argon

Fig. 14

Aber, woher nun wieder die großen Abweichungen in den Versuchen ($d o$) und ($d v$)? Was für Änderungen des Glases spielen hier noch eine Rolle? Man bedenke, daß die Röhren 63, 64 und 65 aus einer langen Röhre geschnitten sind und daß nichtsdestoweniger die τ , nach ($d v$) wohl viermal größer ist als nach ($d o$) bei etwa gleicher Temperaturabhängigkeit (vgl. die

Neigungen in der Fig. 12 und die U -Werte in der Tab. 7). Nun, wir können nur schließen, daß das Glas keine konstante Oberflächenbeschaffenheit besitzt, d. h. daß das Glas im allgemeinen durch jede Erwärmung eine kleine, nicht rückgängig zu machende Veränderung erfährt. Und eine Erwärmung ist beim Pumpprozeß natürlich unerlässlich.

Über das verwendete Glas läßt sich noch folgendes sagen. Nach einer Analyse a posteriori ist die Zusammenstellung



Versuch (dv_1) mit Argon
Fig. 15



Versuch (dv_2) mit Argon
Fig. 16

68,6 Proz. SiO_2 , 4,3 Proz. Al_2O_3 , 0,2 Proz. Fe_2O_3 , 8,6 Proz. CaO , 0,8 Proz. K_2O und 17,5 Proz. Na_2O . Die Röhren 19, 23, 24a, 28 und 29 sind wahrscheinlich in 1927, die Röhren 60, 63—65 sind in 1928 gezogen.

Viel besser als die Adsorptionszeiten stimmen aber die aus den einzelnen Versuchen berechneten Adsorptionswärmen miteinander überein.

In der Tabelle 7 haben wir die nach der Formel (31) berechneten U -Werte in Kalorien angegeben. Wir wollen dieser

Adson

Mit

(a) ...

(s) ...

(d t)

(d u) (

Tabel

für A

letzte

nehm

in de

der V

Hier

(70)

eine

werd

beson

einze

Appa

sind.

von

versu

zu se

fache

absch

Aus

läute

Male

beko

Tabelle 7
Adsorptionswärme U für Argon auf Glas

Mit Fluorwasserstoffsäure gereinigt		Mit Chromsäure gereinigt			
		nicht ganz einwandfrei		einwandfrei	
Versuch	U	Versuch	U	Versuch	U
(a) ... (r) . . .	2450	(d k)	3320	(d o)	4050
(s) ... (x) . . .	2430	(d m)	3430	(d q)	3440
(d t)	3300			(d r)	3810
(d u) (einwandfrei)	3930			(d v)	3880
				im Mittel	3800

Tabelle als wahrscheinlichsten Wert der Adsorptionswärme für Argon auf mit Chromsäure gereinigtem Glas den in der letzten Kolonne angeschriebenen Mittelwert $U = 3800$ cal entnehmen.

Für die Berechnung der Größenordnung des Faktors τ_e in der Formel (31) haben wir für $10^5/T = 1200$ die $\log \tau_e$ -Werte der Versuche (d o), (d q), (d r) und (d v) gemittelt, $\log \tau_e = -3,82$. Hieraus und aus $U = 3800$ ergibt sich

$$(70) \quad \tau_e \approx 1,7 \cdot 10^{-14} \cdot e^{\frac{3800}{RT}},$$

eine Formel, die natürlich nur als rohe Annäherung betrachtet werden darf.

Die Übereinstimmung der U -Werte hat für uns noch eine besondere Bedeutung. Sie ist für uns eine Anweisung, daß die einzelnen Teilversuche eines Versuches mit dem mehrfachen Apparat bei gleicher Oberflächenbeschaffenheit vorgenommen sind. Mag auch diese Beschaffenheit in unkontrollierbarer Weise von einem Versuch bis zum anderen variieren, für die Teilversuche eines mehrfachen Versuches scheint sie immer dieselbe zu sein. Gerade hierin erblicken wir die Überlegenheit des mehrfachen Apparats über den einfachen.

Wir wollen die Diskussion der Messungen mit Argon nicht abschließen, ohne noch auf das folgende hingewiesen zu haben. Aus der letzten Kolonne der Tab. 6 und den zugehörigen Erläuterungen unter f und g geht hervor, daß wir verschiedene Male, besonders bei den großen Adsorptionszeiten, eine Kurve bekommen haben, die einigermaßen geknickt aussah. Es ist

leicht einzusehen, daß hier kein Einfluß einer Strömung mit sehr großer Adsorptionszeit, wie wir im § 6 beschrieben haben, vorliegen kann. Betrachten wir nur den Versuch (dl_1) mit $\bar{t} = 701$ Sek. Nach der Formel (63) würde man bei einer solchen Strömung für die Zeit t_0 , nach welcher die ersten Moleküle in das Ionisationsmanometer gelangen, den Wert $t_0 = 73\,000$ Sek. finden, indem $f = 10^{-15}$ angesetzt ist. Aber die ersten meßbaren Moleküle erschienen in dem Versuch (dl_1) schon nach einer Zeit $\approx \bar{t}/3 \approx 230$ Sek., also nach einer etwa 300 mal kleineren Zeit als t_0 .

Auch können wir nicht ohne weiteres die Sorption im Ionisationsmanometer als Ursache für das abnorme Verhalten der unter f und g qualifizierten Kurven annehmen. Denn eine Abschätzung der Sorption nach (92) im dritten Zusatz gibt für den Versuch (dl_1) mit $\bar{t} = 426$, $t = 274$ (am Ende des Versuches) und $A = 2,32 \cdot 10^{-4}$ ($X - X'/X \approx 0,02$, also einen vernachlässigbaren Bruchteil.

Es ist uns nicht gelungen, für die unter f und g beschriebenen Abweichungen noch eine andere Erklärungsmöglichkeit aufzufinden, so daß wir hier, sei es auch unbefriedigt, die Diskussion der Argonversuche abbrechen müssen.

Über die Versuche mit Neon können wir sehr kurz berichten. Aus der Tab. 8 geht hervor, daß die Adsorptionszeit eines Neonmoleküls auf Glas selbst bei 78°K gewiß noch kleiner als 10^{-7} Sek. ist. Die Fig. 17, die sich übrigens auf einen anderen Neonversuch bezieht, gibt ein deutliches Bild einer solchen Strömung, die sich fast momentan als eine stationäre einstellt.

Wir sehen also bei einem Vergleich der Argon- und Neonversuche bei denselben Temperaturen, daß einer relativ großen „Adsorptionszeit“ eines Gasmoleküls in der Oberfläche des gleichnamigen verflüssigten Gases (d. h. kleinem Dampfdruck) eine relativ große Adsorptionszeit auf Glas entspricht.

1) Für ein Volumen des Ionisationsmanometers gleich 10 cm^3 und einen Anodenstrom von 1 mA ergab sich nach (89) im Mittel $A = 1,45 \cdot 10^{-4}$. Für ein Volumen von etwa 100 cm^3 und $1,6\text{ mA}$ ergibt sich also der im Texte erwähnte Wert. Gegen Verwendung dieses Wertes läßt sich nur der Einwand erheben, daß der im dritten Zusatz beschriebene Versuch mit einem Ionisationsmanometer des ersten Typus, der Versuch (dl_1) aber mit einem des zweiten Typus gemacht worden ist.

Tabelle 8

Versuchsgas	Versuch	Versuchsdatum	Nummer der Röhre	L = Länge der Röhre in Zentimeter	$2r$ = Durchmesser der Röhre in μ	T = absolute Temperatur in $^{\circ}\text{K}$	$10^3/T$	p_1 in bar	$10^{-12} \cdot v_1$	i_a in mA	Nummer der photo- graphischen Platte)	v = Geschwindigkeit der Platte in cm/sec	ϕ in sec ²	t in sec	$10^3 \cdot t_1$ in sec	$10^{-12} \cdot v_1 \cdot t_1$
Neon	(a a)	15. 12. 27	29	21,6	159	90,9	1111	1,45	5,0	2,80	43 \dagger	0,706	etwa 0,1	etwa 0,2	<0,02	<0,1
"	(a b)	6. 3. 28	16	8,7	67	78,0	1282	12,4	43	3,20	71	2,92	etwa 0,2	etwa 0,3	<0,01	<0,4
Stickstoff	(b e)	7. 3. 28	19	16,5	109	89,9	1112	1,43	4,2	4,64	72 \dagger	0,0956	83*	136	12	50
"	(b g)	14. 3. 28	35	9,9	210	90,0	1111	0,94	2,8	1,36	76	0,830	0,69	1,13	0,94	2,6
"	(b h)	16. 3. 28	38	10,0	325	79,0	1266	0,50	1,5	1,34	77	0,594	4,5	7,4	15,5	23
"	(b i)	17. 3. 28	35	9,9	210	90,0	1111	0,56	1,7	1,58	78	2,60	1,81	2,98	2,60	4,4
"	(b j)	19. 3. 28	34	10,1	209	85,2	1174	0,53	1,6	1,41	79	0,83	29*	47	40	64
"	(b k)	20. 3. 28	39	14,9	323	85,3	1172	0,50	1,5	0,64	80 \dagger	0,389	11,9	19,6	18,3	27
"	(b l)	22. 3. 28	34	10,1	209	89,8	1114	0,44	1,3	1,14	81	0,856	24,2	39,8	34,0	44

1) Das Zeichen \dagger hinter der Nummer deutet auf die Reproduktion in dieser Arbeit hin.

2) Das Zeichen * deutet darauf hin, daß das bezügliche ϕ nur roh abgeschätzt ist.

Sowohl die Neonversuche wie die jetzt zu beschreibenden Versuche mit Stickstoff sind mit dem einfachen Apparat in direktem Anschluß an die Versuche (s) ... (x) vorgenommen. Die Montage, das Reinigungsverfahren usw. sind auch eben dieselben wie bei diesen Versuchen.



Versuch (a a) mit Neon

Fig. 17



Versuch (b e) mit Stickstoff;
Einfluß der großen Sorption

Fig. 18

Nach der scheinbaren Reproduzierbarkeit der Versuche (s) ... (x) enttäuschten die Versuche mit Stickstoff, die sich direkt unreproduzierbar zeigten (vgl. Tab. 8). Diese Enttäuschung war dann auch eine der Hauptgründe für die Konstruktion des mehrfachen Apparats.

Wir haben zwei Photographien von Versuchen mit Stickstoff in den Figg. 18 und 19 wiedergegeben. Die den Versuch (be) darstellende Fig. 18 ist sehr interessant. Der gerade, obere linke Teil der Kurve entspricht einer Zeit von etwa 52 Sek., während welcher keine Moleküle in das Ioni-



Versuch (b k) mit Stickstoff

Fig. 19

sationsmanometer einströmen; erst dann setzt die meßbare Strömung scheinbar plötzlich ein, aber zu gleicher Zeit tritt eine Sorption auf, die etwa nach einer Minute schon einen fast konstanten Galvanometeraus Schlag hervorruft. Die Sorption hat hier einen solchen starken Einfluß, weil wir eine zu enge Strömungsröhre benutzt haben. Die Versuche

(b g) ... (b l) sind mit weiteren Röhren gemacht, um den Einfluß dieser Sorption zu beseitigen (vgl. Fig. 19). Ist doch der Endausschlag des Galvanometers bestimmt durch das Gleichgewicht, das sich unter hierzu günstigen Umständen einstellen kann zwischen der pro Sekunde sorbierten und der pro Sekunde zugeströmten Gasmenge (nach Zusatz III $A \cdot X'_{t=\infty} = K$), und diese letzte Menge ist proportional mit r^3 .

Es ist nach der Tab. 8 deutlich, daß wir noch nicht einen endgültigen Ausdruck für die Adsorptionszeit von Stickstoff auf Glas geben können. Dieses sei einer späteren Untersuchung vorbehalten. Nur wollen wir darauf aufmerksam machen, daß, eben wie bei den Versuchen mit Argon, auch hier die Adsorptionszeit in der Größenordnung mit der von Langmuir berechneten übereinstimmt (vgl. Tab. 1).

§ 11. Die Aussichten und Vorzüge der Adsorptionszeitmessungen nach der Strömungsmethode

Im folgenden werden wir noch kurz anzeigen, was für Versuche wir nach dem in dieser Arbeit beschriebenen Prinzip noch für möglich halten.

An erster Stelle kann man die Messungen über eine große Zahl Gase ausbreiten, wobei besonders die Dipolgase wie H_2O und CO_2 in Hinsicht auf theoretische Betrachtungen ein besonderes Interesse verdienen würden.

Die Strömung von Gasgemischen wird keine neuen Gesichtspunkte ergeben, weil die Umstände so sind, daß die Gase unabhängig voneinander durch die Röhren strömen. Zwei Photographien, die in anderer Hinsicht nicht gut ausgefallen sind, zeigten deutlich, wie tatsächlich bei einem Argon-Stickstoffgemisch erst das Argon und später der Stickstoff in das Ionisationsmanometer hineinströmte.

Es versteht sich, daß alle diese Messungen auch mit verschiedenen Glassorten ausgeführt werden können. Dies scheint uns aber weniger interessant wegen der komplizierten Struktur des Glases.

An zweiter Stelle ist es möglich, nach dem beschriebenen Prinzip die Adsorptionszeit zu messen auf allen beliebigen Materialien, die in Drahtform zu bringen sind. Wir denken hier z. B. an einen 100 Mikron starken Wolframfaden (ent-

weder poly- oder monokristallin), der in einer gläsernen Röhre mit einem Durchmesser von etwa 150 Mikron liegt. Es leuchtet ein, daß man, wenn die Adsorptionszeit auf Glas bekannt ist, aus solchen Versuchen leicht die Adsorptionszeit auf Wolfram berechnen kann, und wohl desto genauer, je größer das Verhältnis der beiden Adsorptionszeiten auf Wolfram und Glas ist. Viele Kombinationen von Metallen und Gasen sind in dieser Weise zu untersuchen. So zeigte sich schon in einigen vorläufigen Versuchen die Adsorptionszeit von Argon auf Wolfram bei 90° K etwa tausendmal größer als auf Glas.

Zu dem Verständnis der Adsorption durch Kohle und Kieselsäuregel würden Strömungsversuche mit Kohle- und Quarzfäden auch wichtiges beitragen können.

Die Formeln, die man im Falle einer solchen Molekularströmung durch eine zylindrische Röhre mit eingelegtem Draht verwenden soll, haben wir im vierten Zusatz zusammengefaßt.

Schon aus § 1 geht deutlich hervor, daß die Messung einer Adsorptionszeit bei einem niedrigen Druck aufgefaßt werden kann als die Bestimmung der Adsorptionsisotherme, die ja im Gebiet der niedrigen Drucke geradlinig verlaufen muß und die daher durch einen Meßpunkt neben dem Anfangspunkt ($v = 0$, $a = 0$) völlig fixiert ist. Oder umgekehrt, die Messung der Adsorptionsisotherme liefert sofort nach (8) aus v und a die Adsorptionszeit τ .

Aber dann scheint es berechtigt, zu fragen, warum man der üblichen einfachen Methode¹⁾ der Isothermenmessung eine technisch viel kompliziertere noch an die Seite stellen soll. Nun, diese viel kompliziertere Methode der Strömungsversuche bietet verschiedene große Vorzüge.

Die verwendete adsorbierende Oberfläche ist sehr klein und sehr gut definiert (man bedenke, daß man Versuche mit einem einzigen Metallkristall vornehmen kann). Wohl sind Materialien, die nicht in Drahtform zu bringen sind, unwendbar (wiewohl prinzipiell viele sich noch auf Fäden eines

1) Zwei Gefäße sind verbunden durch einen Hahn; das eine enthält eine bekannte Gasmenge, das andere eine bekannte Menge eines Adsorbens; nach Öffnen des Hahnes und Erreichen des Gleichgewichtszustandes bestimmt man aus dem Druck und den bekannten Volumina die adsorbierte Menge.

anderen Materiales auftragen ließen), aber diese Materialien haben auch meistens eine kompliziertere Struktur. Wird doch eine grundlegende Adsorptionstheorie an die denkbar einfachsten Fälle anknüpfen müssen, also an die Adsorption eines monoatomaren Gases an der Oberfläche eines Kristalls, der aus Atomen einer Art besteht.

Daß die monoatomaren Gasmoleküle einander nicht beeinflussen, soll eine weitere Voraussetzung dieser grundlegenden Theorie sein, d. h. der verwendete Gasdruck soll sehr klein sein. Hier liegt einer der Hauptvorteile der Strömungsversuche. Aus der Tab. 6 geht hervor, daß die meisten Versuche bei einem Druck von 0,2 bis 0,5 bar vorgenommen sind, während bei den üblichen Isothermenmessungen nur ausnahmsweise ein Punkt bei einem Druck von 1 bis 2 bar gemessen worden ist. Und einem solchen Punkt hängt immer wegen der Druckbestimmung eine relativ große Ungenauigkeit an. Bei den Strömungsversuchen braucht man aber für die τ_c -Messung den Druck gar nicht zu bestimmen, es genügt, daß man die Größenordnung kennt. Wir glauben auch, daß es bei der weiteren Entwicklung der Methode möglich sein wird, bei noch niedrigeren Drucken zu arbeiten. Hält man weiter nicht, wie wir es bisher aus experimentellen Gründen gemacht haben, an dem Temperaturbereich von 78–90° K fest, so wird es sicher möglich sein, alle Versuche derart vorzunehmen, daß die maximale Bedeckung a_1 (vgl. die Tab. 6 und 8) höchstens ein Tausendstel der vollständigen monomolekularen Bedeckung beträgt.

Und überdies, unsere Methode ist der Messung bei sehr niedrigen Drucken auch besonders günstig. Es ist nämlich sehr schwierig, einen ganz kleinen Druck gut konstant zu halten. Sorption und Desorption von Gasresten lassen sich nicht immer beseitigen. Es bildet also einen Vorzug, daß fast alle Strömungsmessungen innerhalb einer Minute beendet werden können.

Zusatz I

Der Einfluß der Volmer-Estermannschen Beweglichkeit der Moleküle auf die Molekularströmung

In diesem Zusatz wollen wir den Einfluß der Volmer-Estermannschen Beweglichkeit der Moleküle in der Adsorptionsphase in Betracht ziehen. Wir setzen hierbei voraus, daß, ungeachtet der mög-

lichen Zusammenstöße der längs der Oberfläche beweglichen Moleküle r_e unabhängig von a ist. Für diese Unabhängigkeit scheint uns aber nach den Langmuirschen Ansichten [vgl. die Gleichung (24)] jedenfalls ein so kleines a erforderlich, daß die Oberfläche nur für einen kleinen Bruchteil bedeckt ist. Ein so kleines a werden wir hier dann auch immer annehmen.

Wir wollen erstens die stationäre Strömung berechnen. Wir bedenken wieder, daß auch hier an der Wand der Röhre für jedes Molekül, das auf ein Oberflächenelement einfällt, im Mittel gerade ein anderes dasselbe Element nach dem Kosinussgesetz verläßt. Daher können wir die Strömung zerlegt denken in eine Strömung durch das Innere der Röhre (im Gasraume) und eine Strömung längs der Oberfläche der Röhre (in der Adsorptionsphase):

$$(71) \quad K_v = K_g + K_a.$$

K_v ist also die durch den Volmer-Estermannschen Effekt modifizierte Ergiebigkeit der Knudsenschen Molekularströmung in Anzahl Moleküle, die pro Sekunde in das zweite Gefäß einströmen. Wegen der Stationarität der Strömung kann es keinen Unterschied machen, an welcher Stelle der Röhre (d. h. für welches x) man das K_v mißt. Für K_g und K_a gesondert braucht das aber nicht der Fall zu sein, und wird es auch sicher nicht der Fall sein, wenn die Diffusionskonstante in der Adsorptionsphase, die wir weiter mit D_a bezeichnen wollen, noch von a , der adsorbierten Menge, abhängt.

Hier wollen wir aber voraussetzen, daß D_a unabhängig von a ist. Dies wird der Fall sein, wenn a verhältnismäßig klein ist und die Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle nur eingeschränkt ist durch die Zusammenstöße mit den molekularen Unebenheiten der adsorbierenden Oberfläche. In diesem Fall laufen alle Moleküle vollkommen unabhängig voneinander durch die Röhre und es wird sich über die ganze Länge der Röhre ein konstantes Verhältnis ergeben für K_g und K_a , das durch D_a , r_e und r bestimmt wird, wie wir im folgenden zeigen werden. Überdies fällt die Konzentration in der Längsrichtung der Röhre linear ab.

Für $n_2 = 0$ ist K_g uns nach (41) schon bekannt und es erübrigt sich nur, K_a zu bestimmen.

$$(72) \quad K_a = - D_a \cdot 2 \pi r \cdot \frac{da}{dx}.$$

Hierbei ist

$$(73) \quad a = r r_e = \frac{1}{4} n u r_e = \frac{1}{4} n_1 \cdot \frac{L-x}{L} \cdot u r_e$$

und

$$(74) \quad \frac{da}{dx} = - \frac{1}{4} u r_e \cdot \frac{n_1}{L},$$

woraus

$$(75) \quad K_a = \frac{\pi r n_1 u r_e D_a}{2 L}$$

folgt. Mit $K_g = K$ und (75) ergibt sich aus (71)

$$(76) \quad K_v = \frac{8r}{3L} \cdot \pi r^2 \cdot \frac{1}{4} n_1 u \left(1 + \frac{3D_a r_c}{4r^2} \right).$$

Für die Berechnung der nichtstationären Strömung ist es noch wichtig, die ganze stationäre Strömung auch einmal zu betrachten als eine eindimensionale Strömung. Wir setzen

$$(77) \quad K_v = -D_v \frac{dc}{dx}$$

an und entnehmen dieser Gleichung, in der wir K_v nach (76) und c nach (43) schon kennen, die Konstante D_v ,

$$(78) \quad D_v = \frac{4}{3} \cdot \frac{r^2 \left(1 + \frac{3D_a r_c}{4r^2} \right)}{\frac{2r}{u} + r_c}.$$

Für die nichtstationäre Strömung braucht man nun nur in der Rechnung in § 5 das durch (45) bestimmte D zu ersetzen durch das D_v aus (78), um direkt zu finden

$$(79) \quad \vartheta = \frac{3}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{L}{r} \right)^2 \cdot \frac{\frac{2r}{u} + r_c}{1 + \frac{3D_a r_c}{4r^2}},$$

usw.

Wir sehen also, daß der Volmer-Estermannsche Effekt unter den hier betrachteten Voraussetzungen durch die Größe

$$(80) \quad \frac{3D_a r_c}{4r^2}$$

bestimmt wird. Ist diese Größe klein gegen eins, so hat man die „reine Knudsen'sche Molekularströmung“; ist sie aber groß gegen eins, so hat man eine „reine Volmer-Estermannsche Oberflächenströmung“. Wir wollen nun versuchen, diese Größe numerisch zu bestimmen.

Hierzu müssen wir die kinetische Formel für die Flächendiffusionskonstante,

$$(81) \quad D_a = \frac{1}{2} \lambda_a u_a,$$

heranziehen. Diese Formel, worin λ_a die mittlere freie Weglänge der Moleküle längs der Oberfläche und u_a die mittlere Geschwindigkeit längs der Oberfläche darstellt, ist in ähnlicher Weise abzuleiten wie die bekannte Diffusionsformel der kinetischen Theorie der Gase

$$(82) \quad D = \frac{1}{3} \lambda u.$$

Für u_a läßt sich bei Voraussetzung der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung die Formel

$$(83) \quad u_a = \sqrt{\frac{\pi R T}{2 M}}$$

ableiten, die der Formel (59) entspricht

$$(84) \quad u_a = \frac{\pi}{4} u.$$

Nehmen wir nun an, daß die molekularen Unebenheiten der Glasoberfläche das λ_a für Argon auf den Wert $30 \cdot 10^{-8}$ von etwa 10 Moleküldurchmessern einschränken (einen Wert, der uns schon ziemlich groß scheint), so finden wir für Argon bei 90°K

$$(85) \quad D_a = 2,56 \cdot 10^{-5}.$$

Mit $\tau_e = 3,1 \cdot 10^{-5}$ nach Formel (70) und $2r = 0,01$ ergibt sich für die Größe (80):

$$(86) \quad \frac{3 D_a \tau_e}{4 r^2} = 2,4 \cdot 10^{-3},$$

also eine gegen die Einheit ganz vernachlässigbare Zahl.

Nach dieser Abschätzung glauben wir berechtigt zu sein, für die in dieser Arbeit vorliegenden Strömungsversuche den Volmer-Estermannschen Effekt ganz außer acht zu lassen und die Moleküle im Langmuirschen Sinne an festen Plätzen gebunden zu denken.

Zusatz II

Die Verunreinigung des Versuchsgases durch den Gebrauch der Fallröhren

Es gibt bei dem Gebrauch der in § 7 beschriebenen Fallröhren zwei Quellen für kleine ungewünschte Gasmengen, die sich zur Zeit der Messung dem Versuchsgase zufügen können.

An erster Stelle sei hier der Durchschmelzfaden genannt. Im extremen Vakuum geben, wie bekannt, alle Metalle beim Erhitzen kleine Gasmengen ab und zur Erhaltung eines Hochvakuaums in einer geschlossenen Versuchsröhre ist es daher notwendig, die Metallteile beim Pumpprozeß so gut wie möglich zu entgasen.

Bei unseren Versuchen in 1927 und 1928, die alle mit dem einfachen Apparat gemacht sind, haben wir diese Sache für den Durchschmelzfaden, der ja außerhalb des eigentlichen Apparates im Pipettensystem angeordnet ist, übersehen oder unterschätzt. Bei der Zusammenstellung des mehrfachen Apparates wurde erst unsere Aufmerksamkeit auf dieses Versäumnis gelenkt.

Zu gleicher Zeit überlegten wir die Möglichkeit, daß die gläsernen Gaskügelchen auch ungewünschte Gasmengen abgeben könnten. Diese Kügelchen werden erst sorgfältig gepumpt, mit dem Versuchsgase gefüllt und von der Pumpe abgeschmolzen. Dann werden sie in die Fallröhren montiert und in geschlossenem Zustand mit dem ganzen Apparat aufs neue gepumpt. Sowohl bei dem Abschmelzen der Kügelchen wie beim Pumpen des Apparates können kleine Gasmengen im Innern der Kügelchen

freikommen. Sie treten erst beim Zerschlagen der Kügelchen in den Raum *N* (vgl. Fig. 4) ein.

Um eine Idee von diesen Sachen zu bekommen, haben wir eine große Zahl Blindversuche gemacht mit Fallröhren und Gaskügelchen, die gar kein Versuchsgas enthielten, und die montiert waren in Lampen, verbunden mit einem Ionisationsmanometer. Auch haben wir Versuche gemacht mit an Ionisationsmanometer verbundenen Lampen, die nur einen Durchschmelzfaden enthielten. Bei allen diesen Versuchen haben wir Trioden vom zweiten Typus, also mit einem Kollektor aus Nickelplatte benutzt.

Die freigegebenen Gasmengen haben wir im folgenden immer ausgedrückt in „Milliardstel Molen Argon“. Dieses heißt, wir haben uns nicht um die Zusammenstellung des freigegebenen Gases gekümmert, wir haben nur ausgerechnet, wieviel Argon in unserem Ionisationsmanometer anstatt des Gases anwesend hätte sein sollen, um den gleichen Ionenstrom hervorzurufen. Wo es sich bei solchen freigegebenen Gasen meist handelt um CO , CO_2 , H_2O und N_2 und die Ionisierungswahrscheinlichkeit dieser Gase nur wenig kleiner ist als diejenige des Argons, so bekommen wir für unseren Zweck eine genügende Einsicht in die schlecht reproduzierbare Gasfreigabe, wenn wir die Gase im oben angegebenen Sinne als Argon taxieren.

Die Analyse dieser sehr kleinen Gasmengen wäre auch schwierig, wiewohl man durch Kondensationsversuche mit geeigneten Temperaturbädern einen ersten Eindruck der Zusammenstellung bekommen kann.

Wenn man bedenkt, daß beim mehrfachen Apparat der Raum *N* am Anfang eines Versuches etwa 40 Milliardstel Mol des Versuchsgases enthält, so kann man leicht der Tab. 9 die relative Verunreinigung des Versuchsgases entnehmen.

Wir haben in dieser Tabelle nur eine Auswahl aus unseren vielen Versuchen gegeben, die einen Eindruck geben kann von der schlechten Reproduzierbarkeit einer „guten Fallröhre“. Wir können keinen Grund beibringen für die gegenseitigen Abweichungen der Versuche C und D, die beide mit großer Sorgfalt ausgeführt worden sind.

Aus dem Versuche E haben wir mit großer Wahrscheinlichkeit schließen können, daß das freigegebene Gas einer vollständig montierten Fallröhre hauptsächlich H_2O ist, in Übereinstimmung mit der bekannten Zusammenstellung des vom erhitzten Glase abgegebenen Gasgemisches.¹⁾ Weiter ist es deutlich, daß bei der leichten Kondensierbarkeit dieser freigegebenen Gase bei den von uns benutzten niedrigen Versuchstemperaturen und dem komplizierten Weg, den ein Molekül zurücklegen soll, um aus der Fallröhre die Eintrittsöffnung der Strömungsröhre zu erreichen, ein Einfluß dieser Gase auf unsere Strömungsversuche ausgeschlossen ist.

1) Vgl. z. B. S. Dushman, Production and measurement of high vacuum S. 156. Schenectady, N. Y. 1922.

Tabelle 9

Beschreibung des Versuches	Freigegebene Gas- menge in „Mil- liardstel Mol Argon“	
A. Durchschmelzen von zwei parallelen W-fäden von 50 μ Stärke und etwa 2 cm Länge mit 24 Volt		
a) Eine Lampe auf Zimmertemperatur	10,2	
b) Zwei Lampen auf der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs	0,50;	1,66
B. Durchschmelzen eines gealterten Pt-fadens (2 cm, 100 μ), 43 Std. gealtert mit einem Strom von 0,8 Amp. Vier Lampen auf Zimmer- temperatur		
a) Mit 4 Volt	0,004;	0,004
b) Mit 6 Volt	0,004;	0,004
C. Zerschmettern eines leeren Gaskügelchens in einer vollständig montierten Fallröhre. Durch- schmelzen des gealterten Pt-fadens mit 4 Volt. Die Gaskügelchen sind 4 Std. lang bei 400° C gepumpt. Beim Dichtschmelzen wurde das Glas sorgfältig vorentgast. Die die fertig montierte Fallröhre enthaltende Lampe ist		
a) Eine halbe Stunde bei 300° C gepumpt	0,29;	0,12
b) Drei Stunden bei 400° C gepumpt.	0,02; 0,004	0,012
D. Wiederholung von C, b)	5,8;	0,14
	0,012;	7,2
E. Wiederholung von C, b)		
a) Drei Lampen auf der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs	0,0046;	0,0054
	0,0054	
b) Eine Lampe auf Zimmertemperatur	5,4	

Die Versuche unter A lassen erkennen, daß bei unseren früheren Versuchen mit dem einfachen Apparat, (a) bis (x), (aa), (ab), (ba) bis (bl), sicher eine Verunreinigung des Versuchsgases bis zu einigen Prozenten eingetreten ist.

Zusatz III

Einfluß der Gassorption auf die Strömungsversuche

Um den Einfluß der Gassorption zu bestimmen, haben wir an erster Stelle die Sorption von Argon gemessen in einem Ionisationsmanometer mit spiralförmiger Anode und Kollektor, wie im § 7 beschrieben, aber mit ungewöhnlich kleinem Inhalt (etwa 10 cm³). Die Lampe war über ein Kühlgefäß und einen Quecksilberschluß an die

Pumpe verbunden. Nach Pumpen der Lampe auf hoher Temperatur und Entgasen der Elektroden wurde das Kühlgefäß in flüssigen Sauerstoff gesenkt, wurde langsam etwa $\frac{1}{3}$ bar Argon eingelassen und wurde der Quecksilberverschluß geschlossen. (Der Inhalt des Kühlgefäßes und der Verbindungsrohren mit Lampe und Quecksilberverschluß war nicht größer als etwa 1 cm^3 .) Nach Anlegen der Elektrodenspannungen ($v_a = +100 \text{ V}$, $v_c = -10 \text{ V}$), und Einstellen eines Elektronenstromes von etwa 1 mA wurde der Ionenstrom in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Nachdem das meiste Gas verschwunden war, wurde aufs neue Argon eingelassen und eine Kurve aufgenommen. Einige von unseren Beobachtungen haben wir in der Tab. 10 zusammengestellt.

Tabelle 10

Beobachtung	Zeit in Sekunden nach Anlegen der Spannungen	$p = \text{Argondruck in bar}$
(a)	0	0,281
(b)	480	0,133
(c)	1380	0,040
(d)	0	0,286
(e)	600	0,118

Weil es auf der Hand liegt, daß die Anzahl der pro Sekunde verschwindenden Moleküle der Anzahl der anwesenden proportional ist, so haben wir versucht, die Beobachtungen darzustellen durch

$$(87) \quad p = p_0 e^{-A(t-t_0)},$$

das Integral von

$$(88) \quad \frac{dp}{dt} = -Ap.$$

Berechnet man mit (87) die Größe A aus den Paaren Beobachtungen (a) und (b), (b) und (c), (d) und (e), so findet man bzw.

$$(89) \quad A = 1,56 \cdot 10^{-3}; \quad 1,33 \cdot 10^{-3} \quad \text{und} \quad 1,46 \cdot 10^{-3}.$$

Man sieht, daß unsere Messungen in erster Annäherung (87) genügen.

Wir werden nun untersuchen, wie die Konstante A unsere Strömungsversuche beeinflusst. Nennen wir die unserem Messungsergebnis direkt proportionale Anzahl der Moleküle, die nicht sorbiert werden, X' , so müssen wir die Gleichung

$$(90) \quad dX = dX' + A X' dt$$

integrieren. Das Resultat wird sehr kompliziert, wenn wir für X den richtigen Wert (49) substituieren. Qualitativ wird das Ergebnis jedoch dasselbe werden, wenn wir (49) ersetzen durch

$$(91) \quad X = Kt \left\{ 1 - \frac{\vartheta}{t} \left(1 - e^{-\frac{t}{\vartheta}} \right) \right\}.$$

Die Lösung von (90) und (91) läßt sich auf die Form bringen

$$(92) \frac{X - X'}{X} = A t \frac{\frac{1}{6} - \frac{1 + A \vartheta}{24} \cdot \frac{t}{\vartheta} + \frac{1 + A \vartheta + A^2 \vartheta^2}{120} \cdot \left(\frac{t}{\vartheta}\right)^2 - \dots}{\frac{1}{2} - \frac{1}{6} \cdot \frac{t}{\vartheta} + \frac{1}{24} \left(\frac{t}{\vartheta}\right)^2 - \frac{1}{120} \left(\frac{t}{\vartheta}\right)^3 + \dots}$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß die relative Differenz zwischen X und X' in erster Näherung der Zeit proportional ist, und daß von Proportionalität zwischen X und X' nicht die Rede sein kann. An einem Rechenbeispiel werden wir aber zeigen, daß diese Abweichung für unsere Versuche mit Argon im allgemeinen nicht in Betracht kommt.

Setzt man $A = 2 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (vgl. (89)) und $\vartheta = 30 \text{ sec}^1$ voraus, so ist nach (92) für $t = 60 \text{ sec}$ $(X - X')/X$ etwa gleich 0,05.

Es ist einleuchtend, daß die Sorption desto weniger Einfluß hat, je größer das Volumen der Lampe ist. Während des Eichens z. B. eines Ionisationsmanometers, wobei dieses an der großen Pipette P_{45} (vgl. Fig. 3) verbunden war, war der Einfluß ganz und gar unmerklich. In Erwägung, daß unsere Manometer meistens ein etwa zehnmal größeres Volumen haben als die Lampe, womit wir die Tabelle 10 bestimmt haben, können wir die Sorption für die Argonversuche außer Betracht lassen, auch wenn wir mit einem Elektronenstrom von etwa 3 mA arbeiten.

Viel mehr Einfluß der Sorption bekommt man in den Strömungsversuchen mit Stickstoff. Wir verweisen hier nach den Resultaten in § 10 und besonders nach der dort erläuterten Fig. 18.

Zusatz IV

Formeln für die stationäre und nichtstationäre Molekularströmung durch Röhren mit einliegendem Faden

Für die stationäre Strömung gilt im allgemeinen

$$(93) \quad K = W \cdot S \cdot \frac{1}{4} n_1 u$$

(vgl. das zu Formel (41) Gesagte). W ist die Durchlaufswahrscheinlichkeit und S die Oberfläche der Eintrittsöffnung. Wir haben wie immer $v_2 = 0$ gedacht.

Der Radius der Röhre sei r , der Radius des Fadens r_a ($r_a/r = s$). Wir denken die geometrischen Achsen der Röhre und des Fadens parallel und den gegenseitigen Abstand dieser Achsen gleich a' ($a'/r = a$). Die Werte der Größe W für diesen Fall kann man einer früheren Arbeit des Verfassers²⁾ entnehmen.

1) Dieser Wert von ϑ entspricht leicht ausführbaren Strömungsversuchen.

2) P. Clausing, Physica 9. S. 65. 1929.

Die hier in Betracht kommende nichtstationäre Strömung kann fast ganz durch die Formeln des fünften Paragraphen beschrieben werden. Man braucht nur (41) zu ersetzen durch

$$(94) \quad K = W \cdot \pi (r^2 - r_a^2) \cdot \frac{1}{4} n_1 u$$

(43), wie man sich leicht überzeugt, durch

$$(95) \quad c = \frac{\pi}{2} r n u \left\{ \frac{2 (r^2 - r_a^2)}{r u} + \tau_s + \varepsilon \tau_e' \right\},$$

wobei τ_e' die mittlere Adsorptionszeit auf dem Faden darstellt, und (45), (46 und (47) bzw. durch

$$(96) \quad \vartheta = \frac{W L (r^2 - r_a^2)}{2 r \left\{ \frac{2 (r^2 - r_a^2)}{r u} + \tau_s + \varepsilon \tau_e' \right\}},$$

$$(97) \quad \vartheta = 2 r L \left\{ \frac{2 (r^2 - r_a^2)}{r u} + \tau_s + \varepsilon \tau_e' \right\}$$

und

$$(98) \quad \tau_e' = \frac{1}{\varepsilon} \left\{ \frac{\pi^2 W}{2 r L} (r^2 - r_a^2) \cdot \vartheta - \tau_s - \frac{2 (r^2 - r_a^2)}{r u} \right\}.$$

Zusammenfassung

In dieser Arbeit haben wir uns eingehend mit der Adsorptionszeit beschäftigt, d. h. mit der Zeit, während welcher Moleküle in der Adsorptionsphase verweilen (Verweilzeit, average life on a surface, vie moyenne usw.). Die beiden ersten Paragraphen geben eine phänomenologische Auseinandersetzung dieser Zeit, wobei es sich notwendig zeigt, zwischen verschiedenen Adsorptionszeiten zu unterscheiden. Die in dieser Arbeit besonders hervortretende Adsorptionszeit ist die mittlere Adsorptionszeit der einfallenden Moleküle τ_e .

§ 3 gibt die wichtigste Literatur über die Adsorptionszeit, wobei besonders die Langmuirschen Arbeiten hervorgehoben sind. Die Methode zur direkten Messung der Adsorptionszeit nach Holst und Verf. und die Ergebnisse des Beckerschen Verfahrens für die Bestimmung der Adsorptionszeiten von Alkaliatomen auf Wolfram sind kurz beschrieben.

In § 4 haben wir eine neue Methode angegeben, um die τ_e in direkter Weise zu bestimmen. Diese beruht auf der Registrierung einer nichtstationären Molekularströmung, d. h. auf der Registrierung der Einstellung einer stationären Molekularströmung (die Molekularströmung ist nach Knudsen eine

Strömung
in der
Theori
Diffusi
in ein
dessen
gezoge
sind d
Asymp
einem
im Mit
und τ_e

(56)

($r = R$
Geschw

In
einer
den M
über \bar{t}
nicht

D
Appar
manom
metho

D
stoff (
sich h
nicht
die St
haben
verfah
ratura
stimm
rature
(70)

ergebe
Die V

Strömung eines solchen verdünnten Gases, daß die Moleküle in der Strömungsröhre nicht miteinander zusammenstoßen). Die Theorie dieser nichtstationären Strömung ist in § 5 als ein Diffusionsproblem behandelt. Es ergibt sich für ein Gas, das in ein leeres Gefäß hineinströmt, ein Gasdruck in diesem Gefäß, dessen zeitlicher Verlauf in der Fig. 2 (vgl. S. 513) durch die ausgezogene Kurve charakterisiert ist (die Abszissen in dieser Figur sind dem Druck, die Ordinaten der Zeit proportional). Die Asymptote dieser Kurve schneidet die vertikale Zeitachse in einem Punkt, der der Zeit \bar{t} entspricht, welche ein Molekül im Mittel braucht, um durch die Röhre zu laufen. Zwischen \bar{t} und τ_e besteht die einfache Beziehung

$$(56) \quad \tau_e = 2 \left(\frac{2r}{L} \right)^2 \cdot \bar{t} - \frac{2r}{u}$$

(r = Radius, L = Länge der Röhre, u = mittlere molekulare Geschwindigkeit).

In § 6 ist die Strömung behandelt unter Berücksichtigung einer Adsorptionszeit (τ , mittlere Adsorptionszeit der einfallenden Moleküle, die adsorbiert werden), die sehr groß ist gegenüber \bar{t} . Dieser Fall kommt experimentell in dieser Arbeit aber nicht in Betracht.

Die §§ 7, 8 und 9 bringen bzw. eine Beschreibung der Apparate, eine Betrachtung über das verwendete Ionisationsmanometer mit Verstärkeranordnung und die Verwertungsmethode der Registrierung.

Die Resultate unserer Versuche mit Argon, Neon und Stickstoff (Glas als Adsorbens) haben wir in § 10 diskutiert. Es hat sich herausgestellt, daß die Versuche mit Argon und Stickstoff nicht gut reproduzierbar sind, ungeachtet unserer Bemühungen, die Strömungsröhre reproduzierbar zu reinigen. Zum Schluß haben wir ein unseres Wissens einwandfreies Reinigungsverfahren ausgearbeitet, das jedenfalls erlaubte, die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionszeit reproduzierbar zu bestimmen. Für Argon auf Glas hat sich zwischen den Temperaturen 78 und 90° K angenähert

$$(70) \quad \tau_e \approx 1,7 \cdot 10^{-14} \cdot e^{\frac{3800}{RT}}$$

ergeben (bei 78° K ist $\tau_e \approx 75 \cdot 10^{-5}$, bei 90° K ist $\tau_e \approx 3,1 \cdot 10^{-5}$ Sek.). Die Versuche mit Stickstoff sind nicht soweit fortgesetzt wie

die mit Argon. Es läßt sich nur schließen, daß das τ_e für Stickstoff in dem genannten Temperaturintervall von derselben Größenordnung ist wie das τ_e für Argon. Diese Größenordnung stimmt auch mit der von Langmuir gefundenen überein. Das τ_e für Neon auf Glas soll zwischen 78 und 90° K kleiner als $2 \cdot 10^{-7}$ Sek. sein.

In § 11 haben wir die Aussichten der Messungen nach der Strömungsmethode einer Besprechung unterworfen. Hierbei ist besonders die Möglichkeit erwähnt, einen Faden eines beliebigen Materials in die Röhre zu stecken, um das τ_e an diesem Faden zu bestimmen (es ergab sich schon, daß das τ_e für Argon auf Wolfram etwa 1000 mal größer war als auf Glas; Formeln im vierten Zusatz). Den Aussichten folgen die Vorzüge, die unseres Erachtens diese neue Methode der τ_e -Bestimmung (der üblichen Methode der Bestimmung der Isothermen gegenüber) für die Adsorptionsmessungen bietet.

Im ersten Zusatz haben wir gezeigt, daß die Volmer-Estermannsche Beweglichkeit der Moleküle längs der Oberfläche die Messung der Adsorptionszeit nach der Strömungsmethode im allgemeinen nicht beeinflusst.

Zusatz II behandelt die Verunreinigung des Versuchsgases, die aus vakuumtechnischen Gründen am Anfang jedes Strömungsversuches unvermeidlich freikommt. Wir glauben aber, daß auch sie unsere Messungen nicht wesentlich beeinflusst hat.

Im dritten Zusatz ist die Sorption im Ionisationsmanometer diskutiert. Diese hat sich fast immer vernachlässigbar gezeigt.

Hrn. G. Moubis danke ich herzlich für seine Hilfe bei den Versuchen und bei den numerischen Berechnungen.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, August 1930.

(Eingegangen 10. September 1930)

**Über eine Messung
der molekularen Geschwindigkeit
und eine Prüfung des Kosinusetzes**

Von P. Clausing

(Mit 4 Figuren)

In der vorangehenden Arbeit¹⁾ haben wir eine Formel abgeleitet für die mittlere Zeit, die ein Molekül braucht, um im Zickzack durch eine lange Kapillarröhre zu laufen. Im Fall, daß es keine Adsorption gibt, haben wir für diese *Durchlaufzeit* den Ausdruck

$$(1) \quad \bar{t} = \frac{L^2}{4ru}$$

gefunden (vgl. (55) und (58) in § 5 der genannten Arbeit). L ist die Länge der Röhre und r der Radius, während u die mittlere molekulare Geschwindigkeit darstellt.

Bei der Herleitung von (1) ist vorausgesetzt, daß der Gasdruck so niedrig ist, daß die Moleküle nicht miteinander in der Röhre zusammenstoßen und daß alle Moleküle an der Wand diffus nach dem Kosinusetz zerstreut werden. Es sind diese dieselben Voraussetzungen, die Knudsen²⁾ gemacht hat in seinen bekannten Untersuchungen über die Molekularströmung.

In der vorangehenden Arbeit haben wir auch gezeigt, wie die Registrierung der nichtstationären Molekularströmung es ermöglicht, diese \bar{t} experimentell zu bestimmen. Handelt es sich im experimentellen Teil der genannten Arbeit immer um Durchlaufzeiten, die von einer Adsorptionszeit abhängig sind, in dieser Notiz wollen wir von einigen Versuchen berichten, die nicht von einer Adsorption beeinflusst sind und die daher eine Prüfung der Formel (1) gestatten.

1) P. Clausing, Ann. d. Phys. [5] 7. S. 489. 1930.

2) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 28. S. 75. 1909; 35. S. 389. 1911.

Ist \bar{t} experimentell bestimmt, so ergibt (1) bei bekanntem L und r die mittlere molekulare Geschwindigkeit, und man kann den so gefundenen u -Wert mit dem Wert vergleichen, den man nach der kinetischen Theorie der Gase und der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung erwarten soll, d. h. nach

$$(2) \quad u = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1,4551 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

(R = Gaskonstante für ein Grammolekül, T = absolute Temperatur, M = Masse eines Grammoleküls).

Denkt man sich eine nichtstationäre Molekularströmung durch eine lange Röhre derart, daß zur Zeit $t = 0$ die Raumkonzentration der Moleküle in der Röhre und in dem Einstromungsgefäß den Wert 0 hat und in dem Ausstromungsgefäß den Wert n_1 , daß weiter die Gefäße so groß sind, daß ungeachtet der Strömung die Konzentration in den beiden Gefäßen während längerer Zeit als konstant betrachtet werden können (d. h. also gleich 0 und n_1), so ergibt sich für die Anzahl Moleküle, die zur Zeit t in das Einstromungsgefäß eingeströmt sind,

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} X &= K t \cdot \psi\left(\frac{t}{\vartheta}\right) = K t \left[1 - \frac{2\vartheta}{t} \left\{ \left(1 - e^{-\frac{t}{\vartheta}}\right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{4} \left(1 - e^{-\frac{4t}{\vartheta}}\right) + \frac{1}{9} \left(1 - e^{-\frac{9t}{\vartheta}}\right) - \dots \right\} \right], \end{aligned} \right.$$

$$(4) \quad K = \frac{8r}{3L} \cdot \pi r^2 \cdot \frac{1}{4} n_1 u,$$

$$(5) \quad \vartheta = \frac{6}{\pi^2} \cdot \bar{t}$$

(vgl. die Formeln (49), (41) und (51) der vorangehenden Arbeit); K ist die Anzahl der Moleküle, die bei der stationären Strömung pro Sekunde in das Einstromungsgefäß einströmt, und ϑ ist bis auf eine dimensionslose Konstante der Durchlaufzeit gleich.

Registriert man mit Hilfe eines trägheitslosen Ionisationsmanometers die X in Abhängigkeit der Zeit

$$(6) \quad y = q X$$

(y = Ausschlag des Manometers, q = Konstante), so kann man diesen Registrierungen den ϑ -Wert entnehmen. Wir müssen hier besonders hervorheben, daß diese Bestimmung des ϑ unabhängig ist von dem Wert der Größe K , die in bezug auf die Zeit eine Konstante ist. Sonst hätten wir die u , die wir gerade bestimmen wollen, schon in der Berechnung als bekannt voraussetzen müssen. Nach 5) berechnen wir aus dem gefundenen ϑ die Zeit \bar{t} und hieraus nach (1) die Geschwindigkeit u .

Für die Einzelheiten der Messungen und der Verwertung der Registrierungsresultate sei nach der vorangehenden Arbeit verwiesen. Hier wollen wir nur ganz kurz den verwendeten Apparat beschreiben.

In der Fig. 1 ist der Apparat abgebildet. C ist die eigentliche Strömungsröhre und T das Ionisationsmanometer, das mit einigen Verbindungsröhren das Einströmungsgefäß bildet. Das Ausströmungsgefäß N ist mit einer Vorrichtung versehen, um bestimmte kleine Gas-mengen in N einzulassen. Sowohl T als N sind durch im Vakuum betätigbare Verschlüsse R mit Adsorptionskohle enthaltenden Röhren P und Q verbunden, um nach Beendigung eines Versuches das Gas aufzunehmen und den Apparat für einen folgenden Versuch fertig zu machen. Das Ionisationsmanometer D dient zur Messung der molekularen Einfallsdichte $\nu_1 = \frac{1}{4} n_1 u$ an der Eintrittsöffnung der Strömungsröhre.

Man kann aus der Formel (1) leicht abschätzen, daß man für die vorliegenden Versuche eine sehr lange Röhre benutzen



Der mehrfache Strömungsapparat

Fig. 1

soll. Die Länge der von uns verwendeten Röhre war dann auch 93,2 cm.

Hierbei ist es besonders wichtig, eine Röhre zu wählen, die erstens gut rund ist und zweitens über ihre ganze Länge einen konstanten Durchmesser besitzt. Die ziemlich gute Gleichmäßigkeit des Durchmessers unserer Röhre (aus einer großen Partie ausgesucht) geht aus der Fig. 2 hervor, wo wir die Ergebnisse von drei Kalibrierungen mit Quecksilber wieder-

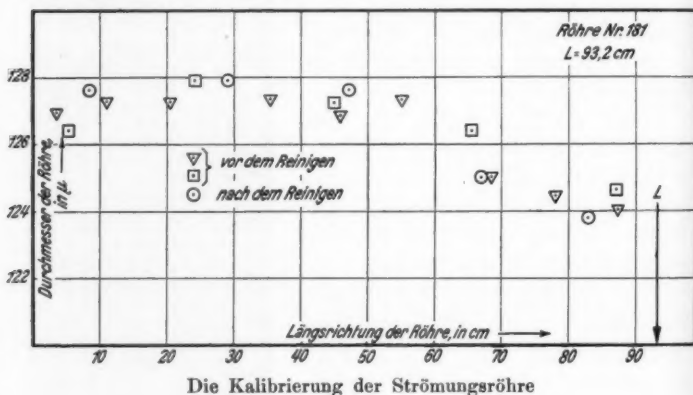


Fig. 2

gegeben haben. Als Mittelwert dieser Kalibrierungen haben wir $2r = 126,4 \mu$ angenommen.

Die Gleichmäßigkeit des Durchmessers ist darum so wichtig, weil bei einer Abweichung der Gleichmäßigkeit nicht der Mittelwert des Radius in (1) substituiert werden darf. Für jeden funktionellen Zusammenhang¹⁾ zwischen Radius und Längsrichtung gibt es eine besondere Formel, während es überdies im allgemeinen nicht mehr gleichgültig ist, in welcher Richtung die Moleküle durch die Röhre laufen. So hat sich z. B. für die lange konische Röhre ($r_1 \ll L$, $r_2 \ll L$) die Formel

$$(7) \quad \bar{r}_{12} = \frac{\alpha^2 + 3\alpha + 1}{5} \cdot \frac{L^2}{4\bar{r}u}$$

1) Wegen der relativ großen Länge der Röhre kommen hier nur Funktionen in Betracht, bei denen der Radius sich in der Längsrichtung nur sehr wenig ändert.

mit $\alpha = r_1/r_2$ und $\bar{r} = (r_1 + r_2)/2$ ergeben für die Zeit, welche ein Molekül im Mittel braucht, um die Röhre in der Richtung von der Öffnung mit Radius r_1 , nach der Öffnung mit Radius r_2 zu durchlaufen. Für einen α -Wert, der nahe gleich eins ist, ergibt sich angenähert aus (7)

$$(8) \quad \bar{t}_{12} \approx \alpha \cdot \frac{L^2}{4 \bar{r} u}$$

und daher

$$(9) \quad \frac{\bar{t}_{12}}{\bar{t}_{21}} \approx \alpha^2.$$

Die Ableitung von (7) beruht auf der Gültigkeit der Knudsenschen Formel

$$(10) \quad K = \frac{8}{L} \cdot \pi r_1^2 \cdot \frac{1}{4} n_1 u$$

$$3 r_1^2 \int_0^{\frac{d}{r^2}} \frac{dx}{r^3}$$

für die stationäre Strömungsergiebigkeit einer langen Röhre mit variierendem Radius, die wir hier in unserer Fassung wiedergegeben haben. Während sich nun (10) mittels einer leicht durchführbaren graphischen Integration auch anwenden läßt in den praktischen Fällen, daß der Zusammenhang

Tabelle 1

Strömungsversuch	(e b ₁)	(e b ₂)	(e b ₃)
Versuchsgas	Argon	Argon	Neon
i ₀ , Anodenstrom im Ionisationsmanometer, in mA	1,7	1,64	1,62
p ₁ , Druck an der Eintrittsöffnung der Röhre, in bar	etwa 15	etwa 15	etwa 15
n ₁ , Einfallsdichte an der Eintrittsöffnung der Röhre, in Trillionen Moleküle pro cm ² , pro sec	etwa 3,7	etwa 3,7	etwa 5,2
v, Geschwindigkeit der photographischen Platte, in cm/sec	1,39	1,40	1,41
Nummer der photographischen Platte	114	115	116
Nummer der Figur	—	3	4
T, Temperatur der Röhre, in °K	294,7	293,9	293,9
θ in sec	5,2	5,2	3,9
\bar{t} , mittlere Durchlaufzeit in sec	8,6	8,6	6,4
u _{exp} = u nach (1), in 10 ⁴ cm	3,99	3,99	5,36
u _{theor} = u nach (2), in 10 ⁴ cm	3,96	3,96	5,50

zwischen Radius und Längsrichtung nicht durch eine analytische Funktion darstellbar ist, ist es nicht möglich, für die \bar{z} eine allgemein gültige Beziehung anzugeben. Und die Ableitung von (7) für den einfachst denkbaren Fall einer konischen Röhre ist schon eine sehr komplizierte.



Der zweite Versuch
mit Argon ($e b_2$)

Fig. 3



Der Versuch
mit Neon ($e b_3$)

Fig. 4

Zwei unserer Registrierungen haben wir in den Figg. 3 und 4 wiedergegeben, während wir die Versuchsdaten und Messungsergebnisse in die Tab. 1 eingetragen haben.

Zu erwähnen ist noch, daß die Strömungsröhre vorher

mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure und destilliertem Wasser von sehr kleinem Leitvermögen gereinigt ist, und daß die drei Versuche mit einem Apparat gleich hintereinander gemacht sind.

Man sieht aus den beiden letzten Zeilen dieser Tabelle, daß die Übereinstimmung der in dieser Weise bestimmten mittleren Molekulargeschwindigkeiten mit den nach dem Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz berechneten sehr gut ist, und weiter, daß die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen liegen, die einer Ungenauigkeit von etwa 2 Proz. im ϑ -Wert entsprechen.

Daß die Kurven der Figg. 3 und 4 auch sehr genau die theoretische Gestalt haben, zeigen die Tab. 2 und 3. Die ϑ -Werte der Tab. 1 haben wir mit dem interpolatorischen Verfahren der vorangehenden Arbeit bestimmt. Dieses Verfahren gibt zugleich die Werte der Konstante Q , die durch die Gleichung

$$(11) \quad \frac{y}{t} = q K \cdot \psi\left(\frac{t}{\vartheta}\right) = Q \cdot \psi\left(\frac{t}{\vartheta}\right)$$

[nach (6) und (3)] bestimmt ist. Die Kontrolle auf dieses Verfahren besteht nun hierin, daß man die ϑ -Werte vergleicht, die sich ergeben, wenn man für eine große Zahl von Punkten (y, t) der Registrierung mit dem gefundenen Q -Wert das ϑ berechnet. Eine gute Gestalt der Kurve fordert die Gleichheit der so bestimmten ϑ -Werte. In den Tab. 2 und 3 haben wir die so gefundenen ϑ -Werte für die Versuche ($e b_2$) und ($e b_3$) zusammengestellt. Aus y, t und Q ist $\psi(t/\vartheta)$ nach (11) berechnet; einer graphischen Darstellung dieser Funktion ist die Größe t/ϑ entnommen, die für jedes t das gesuchte ϑ ergibt.

Tabelle 2
Versuch ($e b_2$); Argon; $\vartheta = 5,2$; $Q = 2,6$

t	y	y/t	ψ	t/ϑ	ϑ
4,28	0,51	0,119	0,0457	0,82	5,22
5,00	0,96	0,192	0,0739	0,96	5,20
5,72	1,55	0,271	0,1043	1,10	5,15
6,43	2,29	0,356	0,1372	1,24	5,18
7,14	3,15	0,441	0,1700	1,38	5,17
7,85	4,14	0,527	0,2028	1,51	5,20
8,75	5,24	0,611	0,2352	1,65	5,19
9,28	6,38	0,688	0,2640	1,78	5,20
im Mittel:					5,19

Tabelle 3

Versuch ($e b_3$); Neon; $\vartheta = 3,9$; $Q = 0,79$

t	y	y/t	ψ	t/ϑ	ϑ
4,26	0,36	0,085	0,108	1,11	3,84
4,96	0,56	0,113	0,143	1,26	3,93
5,67	0,84	0,148	0,187	1,44	3,93
6,38	1,15	0,180	0,228	1,62	3,93
7,09	1,52	0,214	0,271	1,81	3,92
7,80	1,91	0,245	0,310	1,99	3,92
8,51	2,29	0,269	0,340	2,14	3,97
9,22	2,70	0,293	0,371	2,29	4,02
im Mittel:					3,93

Man sieht aus den letzten Kolonnen dieser Tabellen, daß das ϑ sehr gut konstant ist, daß die Kurven also gut der Formel (4) entsprechen. Hätte man für den Versuch ($e b_3$) $Q = 0,76$ angesetzt, so hätte sich in der letzten Kolonne eine noch bessere Konstanz ergeben, namentlich 3,77, 3,84, 3,83, 3,84, 3,81, 3,80, 3,84, 3,83; im Mittel 3,82. Mit diesem Wert $\vartheta = 3,82$ hätte sich nach (1) und (5) $u = 5,46 \cdot 10^4$ ergeben, in noch besserer Übereinkunft mit dem Werte $u = 5,50 \cdot 10^4$ nach (2) als in der letzten Kolonne der Tab. 1 erhalten wurde. Wir haben aber in der Tab. 1 den Wert $\vartheta = 3,9$ vorgezogen, erstens weil er unserem Interpolationsverfahren entsprossen ist, und zweitens weil die Meßgenauigkeit eigentlich nicht zuläßt, zwischen den Werten 3,8 und 3,9 zu entscheiden.

Wir haben also gezeigt, daß die experimentellen, nach (1) berechneten u -Werte gerade die Werte sind, die man nach der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung aus der kinetischen Theorie der Gase ableiten würde; müssen aber noch darauf hinweisen, daß wir sogleich die Gültigkeit des Kosinusetzes bewiesen haben. Es wäre nämlich sehr unwahrscheinlich, daß weder Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung noch Kosinusetz gelten sollte, daß aber wohl die Abweichungen der Geschwindigkeitsverteilung und des Zurückwerfungsgesetzes sich in bezug auf die Durchlaufzeit gerade kompensierten und dieses sowohl für Argon wie für Neon.

Wir betrachten daher diese Untersuchung auch als eine

neue Bestätigung des Kosinusetzes¹⁾ für alle Moleküle, die die Wand der Röhre verlassen. Alle Moleküle werden durch die Wand diffus zerstreut; der Reflexionskoeffizient ist Null. Wie sich ein Reflexionskoeffizient ϱ in den Messungsergebnissen geäußert hätte, ist leicht einer Arbeit von v. Smoluchowski²⁾ zu entnehmen. Dieser hat gezeigt, daß sich die Strömungsergiebigkeit K [vgl. (4)] im Verhältnis

$$(12) \quad \frac{K_{\varrho}}{K} = \frac{1 + \varrho}{1 - \varrho}$$

vergrößert, wenn ein Reflexionskoeffizient existiert, der unabhängig ist von der Geschwindigkeit und der Einfallsrichtung der Moleküle. An der Hand der Diffusionsbetrachtung der vorangehenden Arbeit leuchtet es dann sogleich ein, daß sich die mittlere Durchlaufzeit in demselben Verhältnis verkleinert, also:

$$(13) \quad \bar{t}_{\varrho} = \frac{1 - \varrho}{1 + \varrho} \cdot \bar{t}.$$

Die Übereinstimmung unserer Messungsergebnisse mit der Formel (1) ergibt also nach (13) $\varrho = 0$.

Aus dem Vorhergehenden schließen wir, daß die Bestimmungsstücke der austretenden Moleküle (Geschwindigkeitskomponenten und Richtungsparameter) ganz unabhängig sind von den Bestimmungsstücken der einfallenden Molekülen. Dieses läßt sich verstehen an der Hand einer endlichen Adsorptionszeit, die wir für Argon nach der vorangehenden Arbeit auf etwa 10^{-11} Sek. bei Zimmertemperatur abschätzen.

Zum Schluß möchten wir hervorheben, daß diese Arbeit dieselben Resultate gibt wie die früheren Knudsen'schen und Gaedeschen Untersuchungen. Nur ist mit anderen Gasen gearbeitet und ist die Methode der nichtstationären Strömung verwendet, während Knudsen³⁾ und Gaede⁴⁾ die stationäre

1) Für die Bedeutung des Kosinusetzes und eine Übersicht über die bezügliche Literatur vgl. Verf.s Arbeit „Über das Kosinusetz der Zurückwerfung als Folge des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik“, Ann. d. Phys. [5] 4. S. 533. 1930.

2) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 33. S. 1559. 1910; vgl. auch P. Clausius, Ann. d. Phys. [5] 4. S. 567. 1930.

3) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 28. S. 75. 1909; 35. S. 389. 1911.

4) W. Gaede, Ann. d. Phys. 41. S. 289. 1913.

Strömung benutzten. Das Wesentliche all dieser Strömungsversuche mit sehr verdünnten Gasen haben wir im Titel dieser Notiz betont.

Zusammenfassung

Eine in einer vorangehenden Arbeit abgeleitete Formel für die mittlere Durchlaufzeit eines Moleküls durch eine lange Röhre ist für Argon und Neon bei Zimmertemperatur experimentell geprüft und bestätigt. Vorausgesetzt war, daß die Moleküle nicht in der Röhre miteinander zusammenstoßen und daß die Adsorptionszeit der Moleküle an der gläsernen Wand der Röhre so klein ist, daß die Durchlaufzeit praktisch von ihr unabhängig ist.

Aus den Versuchen ergeben sich 1. die Gültigkeit des Kosinusesgesetzes der diffusen Zerstreuung für Argon und Neon an Glas bei Zimmertemperatur und 2. Werte für die mittleren molekularen Geschwindigkeiten, die der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung entsprechen.

Die hier vorggeführten nichtstationären Strömungsversuche hängen aufs engste zusammen mit den Knudsen'schen Versuchen über die Molekularströmung.

Hrn. G. Moubis möchte ich auch an dieser Stelle danken für seine Hilfe bei den Versuchen.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Mai 1930.

(Eingegangen 10. September 1930)

**Bemerkung zur Arbeit von Bröse und Saayman:
Über Querschnittsmessungen an Nichtedel-
gasmolekülen durch langsame Elektronen¹⁾**

Von E. Brüche

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG)

(Mit 4 Figuren)

Das Hauptprogramm der im Titel genannten Arbeit ist: „das gesamte bisher erhaltene Versuchsmaterial über Nichtedelgase kritisch darzustellen (und) Unstimmigkeiten zu diskutieren . . .“ (S. 798). Die Durchführung eines solchen Vergleichs zwischen den Ergebnissen, die einerseits mit Townsends Diffusionsmethode, andererseits mit den direkten Methoden der Wirkungsquerschnitts-Messung erhalten sind, ist sehr zu begrüßen.

Leider muß man aber feststellen, daß der Wert der Arbeit durch zweierlei stark beeinträchtigt wird: 1. Der Standpunkt der Verfasser ist zu subjektiv, als daß die Arbeit ein richtiges Bild vom quantitativen Wert verschiedenen Versuchsmaterials zu geben vermöchte. 2. Die Darstellung ist durch Mißverständnisse fremder Arbeiten und mehr oder minder grobe Versehen so entstellt, daß mehrfach allein aus diesen Gründen falsche Schlüsse gezogen werden.

Diese meine beiden Behauptungen sollen in den folgenden Ausführungen durch Beispiele belegt werden. Zum Schluß wird dann noch zu der Kritik speziell meiner Untersuchungen kurz Stellung genommen werden.

Zu 1. Die Herren Bröse und Saayman werten fremdes Material allzusehr unter dem Gesichtspunkt der Übereinstimmung mit den Messungen nach der Townsend-Methode. Hierfür einige Beispiele: So wird (S. 833) beim Vergleich zweier Appa-

1) H. L. Bröse und E. H. Saayman, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 797 bis 852. 1930.

raturen die für die bessere gehalten, deren Ergebnisse besser zu den ihrigen stimmen.¹⁾ — Bei den H_2 -Messungen (S. 825) werden gerade diejenigen Ergebnisse der direkten Methode als „beachtenswert“ hervorgehoben, die in Wirklichkeit nur wenig quantitativen Wert beanspruchen können. — Die Maxima, die nach der magnetischen Kreismethode gefunden sind, werden als „übermäßig scharf“ (S. 827) bezeichnet, oder es wird von der „Anomalie“ eines hohen Maximums (S. 831) gesprochen, ohne daß diese Äußerung irgendwie sachlich begründet wird. Dabei wird man doch, wenn — wie hier — keine Gründe für die gegenteilige Ansicht vorliegen, vermuten, daß ein vorhandenes Maximum durch die Messung eher verflacht als verschärft wird.

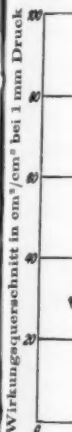
Es ließe sich noch manches andere zitieren, doch will ich hier nur noch ein besonders augenfälliges Beispiel herausgreifen und ausführlicher besprechen. Es ist die Darstellung über das erste scharfe Stickstoffmaximum bei $1,6 \sqrt{\text{Volt}}$.

Die Herren Bröse und Saayman geben in ihrer Arbeit eine graphische Zusammenstellung der Stickstoffmessungen. Diese ist in der folgenden Fig. 1 unter Fortlassung der die Übersicht erschwerenden Kurven von Mayer, Brode und Brüche I, die für unsere Diskussion ohne Interesse sind, sonst aber ohne irgendwelche Veränderungen photographisch reproduziert. Dieser Kurventafel ist in Fig. 2 eine entsprechende Kurventafel gegenübergestellt, die ich durch zeichnerische Übertragung aus den gedruckten Originalarbeiten erhalten habe. Diese Fig. 2 ist durch Einzeichnung des Maximums der inzwischen erschienenen Messungen von Normand²⁾ vervollständigt.³⁾ Der Vergleich der beiden Figuren, die — ab-

1) Es mag an den Übersetzungsschwierigkeiten liegen, wenn direkt von einem „Vorteil“ gesprochen wird: „Es ist überhaupt bezeichnend für die Brodeschen Untersuchungen, daß er meistens kleinere Querschnittswerte bekommt als Brüche, was von unserem Standpunkt aus gesehen sich als ein Vorteil darstellt.“

2) C. E. Normand, Phys. Rev. 35. S. 1217. 1930.

3) Ich habe, um die Figur nicht unnötig zu verwirren, die neue Normandsche Kurve nur im Maximumgebiet gezeichnet. Bezüglich der Einzelheiten in den Geschwindigkeitsgebieten rechts und links vom Maximum verweise ich auf die Originalarbeit. Die Unterschiede zwischen Normands und unseren Messungen sind in der Zusammenfassung diskutiert: R. Kollath, Phys. Ztschr. (im Druck).

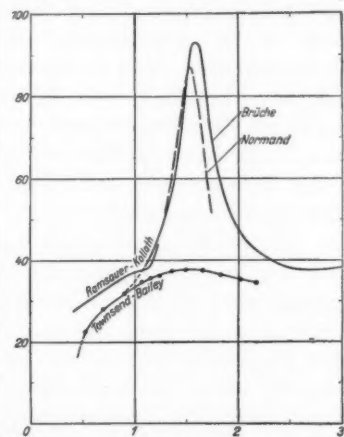
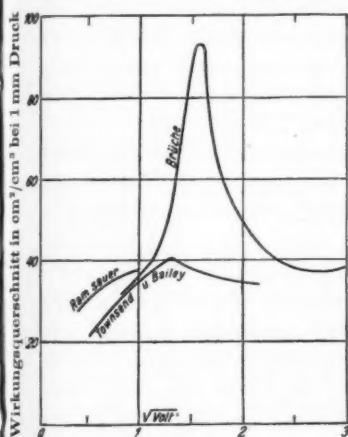


Phil.
S. 54
Kurv
punk
1925

Fig. 2
Ram
und
ringe

gesehen von der hinzugekommenen Normandschen Kurve und den äußerlichen Unterschieden — identisch sein müßten, führt zu folgenden Feststellungen:

a) Die Kurve Townsend-Bailey der Fig. 1 entspricht nicht den Originalwerten. Die in der Originalarbeit von Townsend und Bailey angegebenen Meßpunkte (vgl. Fig. 2) zeigen nur die *Andeutung* eines Maximums. Es scheint, daß in die Bröse-Saaymansche Figur als Kurve „Townsend-



Elektronengeschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$

Wirkungsquerschnittsmessungen des Stickstoffs

(Auftragung nach den Originalarbeiten)

Fig. 1. Auftragung durch Bröse-Saayman

Fig. 2. Auftragung durch Brüche

Quellennachweis

der in das rechte Diagramm eingetragenen Kurven:

„Townsend-Bailey“. Punkte entnommen aus Tab. IV der Arbeit Phil. Mag. 42. S. 887. 1921. Die später von H. L. Bröse (Phil. Mag. 50. S. 543. Fig. 5. 1925) gezeichnete N_2 -Kurve stimmt mit der eingetragenen Kurve innerhalb der Zeichenfehler überein und paßt sich gut den Meßpunkten an. Das Gleiche gilt für die in „Motion of Electrons in Gases“ 1925 in Fig. 9 auf S. 27 dargestellte Kurve.

„Brüche“. Entnommen aus Ann. d. Phys. 82. S. 938. Fig. 11. 1927.

„Ramsauer-Kollath“. Nach den in Ann. d. Phys. [5] 4. S. 95. Fig. 3. 1930 eingetragenen Meßpunkten (nicht aus Fig. 12, die aus Ramsauer-Kollaths und meinen Messungen zusammengezeichnet ist und die infolge der Maßstabsänderung geringere Genauigkeit und geringere Eignung zu nochmaliger Übertragung hat).

„Normand“. Phys. Rev. 35. S. 1223. Fig. 8. 1930.

Bailey“ neue Werte der Herren Bröse und Saayman nach Townsends Methode eingetragen worden sind, Werte, die ich in der Literatur nicht habe finden können.

b) Im Gegensatz zu den Originalpunkten der Fig. 2 und nach unserer Ansicht auch im Gegensatz zu der in Fig. 1 angegebenen Kurve, sprechen die Herren Verff. (S. 842) davon, daß Townsend und Bailey die „stark ausgeprägten Anfangsmaxima“ bei N_2 und CO fanden. Sie sagen wörtlich¹⁾: „1927 führte Brüche seine Experimente weiter . . . Es zeigten sich auch in den Brücheschen Kurven die stark ausgeprägten Anfangsmaxima dieser beiden Gase, die schon früher von Townsend und Bailey (1921) und Skinker (1923) in den (L, U)-Kurven erhalten worden waren.“²⁾

c) Die Messungen von Ramsauer und Kollath, die nach Fig. 1 aufwärts nur bis $1\sqrt{\text{Volt}}$ reichen, gehen in Wirklichkeit über $1\sqrt{\text{Volt}}$ zu höheren Geschwindigkeiten hinaus. Sie zeigen bei $1,15\sqrt{\text{Volt}}$ einen plötzlichen Anstieg, der bei Übergang von der Volt-Auftragung des Originals zu der üblichen Auftragung über $\sqrt{\text{Volt}}$ sehr klar hervortritt. Dieser Schlußanstieg führt in meine zum Maximum steil ansteigende Kurve. Wie den Herren Bröse und Saayman dieser Anschluß entgehen konnte, bleibt mir unverständlich, zumal in der Arbeit von Ramsauer und Kollath ausdrücklich bei N_2 und CO von einem „deutlichen Knick“ und dem Anschluß an meine Messungen gesprochen wurde.³⁾

d) In sachlicher Hinsicht entscheiden zwischen der schwach geschwungenen Kurve Townsend-Baileys und meinem selektiven Maximum die Messungen von Kollath⁴⁾ und Normand.⁵⁾

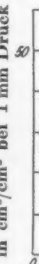
1) Das Zitat „Townsend-Bailey (1921)“ bezieht sich auf N_2 , das Zitat „Skinker (1923)“ auf CO.

2) Man fragt sich unwillkürlich, warum die Herren Verff. eigentlich diese Behauptung aufstellen. Wenn die Messungen von Townsend und Bailey wirklich richtig sind, ist doch ein scharf ausgeprägtes Maximum gar nicht vorhanden.

3) Übrigens ist auch bei CO das Kurvenstück mit dem dort noch schärfer ausgeprägten Knick fortgeblieben, ganz im Gegensatz zur O_2 -Kurve, die, wie wir sehen werden, die Herren Bröse und Saayman wesentlich zu lang gezeichnet haben.

4) R. Kollath, Ann. d. Phys. 87. S. 259. 1928.

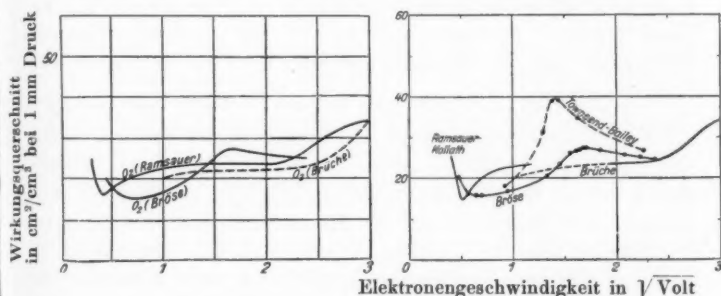
5) C. E. Normand, Phys. Rev. 35. S. 1217. 1930.



Kollath fand im Gebiet des Maximums von N_2 und CO starke selektive „Elektronenreflexion“ und konnte nach seinen Ergebnissen den Wirkungsquerschnittskurven entsprechende Reflexionskurven mit ebenso scharfem Maxima zeichnen. Normand erhielt jetzt die Wirkungsquerschnitts-Maxima in N_2 und CO mit einer verfeinerten Anordnung in gleicher Schärfe wie ich.

Zu 2. Nun noch zu den Mißverständnissen und Versehen. Auch hier könnte ich vieles anführen, doch genüge es, ein charakteristisches Beispiel genauer auszuführen:

In der Bröse-Saaymanschen Arbeit befindet sich in Fig. 8 eine Zusammenstellung der Sauerstoff-Messungen, die an dieser Stelle als Fig. 3 durch photographische Übertragung wiedergegeben ist. Außer der Kurve „Bröse“ ist eine Kurve „Ramsauer“ und eine Kurve „Brüche“ eingetragen. Dieser Kurventafel stelle ich in Fig. 4 die Kurven gegenüber, die ich



Wirkungsquerschnittsmessungen des Sauerstoffs
(Auftragung nach den Originalarbeiten)

Fig. 3. Auftragung durch
Bröse-Saayman

Fig. 4. Auftragung durch
Brüche

Quellennachweis

der in das rechte Diagramm eingetragenen Kurven:

„Townsend-Bailey“. Punkte entnommen aus Tab. VI der Arbeit Phil. Mag. 42. S. 888. 1921.

„Bröse“. Punkte entnommen aus Tab. IV der Arbeit Phil. Mag. 50. S. 543. 1925.

„Brüche“. Entnommen aus Ann. d. Phys. 83. S. 1063. Fig. 4. 1927.

„Ramsauer-Kollath“. Nach den in den Ann. d. Phys. [5] 4. S. 94. Fig. 2. 1930 eingetragenen Meßpunkten.

aus den gedruckten Originalarbeiten entnommen habe.¹⁾ In meiner Fig. 4 sind ebenso wie bei Stickstoff die ersten Messungen von Townsend und Bailey (1921) eingetragen. Zu dem Vergleich der Figg. 3 und 4 bemerke ich:

a) Die Kurve Townsend-Bailey ist von den Herren Verff. in ihre Fig. 8 (unsere Fig. 3) nicht aufgenommen worden, obwohl Townsend und Bailey als Erste Sauerstoff gemessen haben. Da diese Messungen sonst, z. B. in Tab. 2 ihrer Arbeit, mitverwandt sind, müßten sie hier, wo es sich um die Zusammenstellung des gesamten Materials handelt, ebenfalls auftauchen. Ob der Grund dafür, daß diese Kurve nicht einmal erwähnt wird, in einem Versehen oder in anderem²⁾ zu suchen ist, kann ich nicht entscheiden. — Wenn man übrigens die Townsend-Bailey-Kurve mit der Hrn. Bröses vergleicht, so sieht man, daß die „ganz sicher“ vorhandene Genauigkeit von 5 Proz. (S. 815), die Unabhängigkeit vom einzelnen Apparat (S. 813) und die beliebige Reproduzierbarkeit (S. 814), welche die Herren Verff. für die Townsend'sche Methode in Anspruch nehmen, doch nicht ganz uneingeschränkt gilt.

b) Die Kurve „Brüche“ ist bei Geschwindigkeiten oberhalb $1,5 \sqrt{\text{Volt}}$ über 10 Proz. zu tief eingezeichnet worden. Wie das bei der im relativ großen Maßstabe erfolgten Wiedergabe der Kurve in der Originalarbeit möglich war, ist kaum zu verstehen. (Übrigens scheinen die Herren Bröse und Saayman irrtümlicherweise zu glauben (S. 829), daß ich den Sauerstoff zweimal gemessen und entsprechend zwei Sauerstoffkurven veröffentlicht habe.)

1) Bei der Zeichnung der Fig. 2 und der Fig. 4 bin ich auf die Kurven in den Originalveröffentlichungen zurückgegangen. Im Gegensatz zu den Herren Bröse und Saayman (S. 820) machte mir die Übertragung keine sonderliche Schwierigkeit. Selbst mit primitiven Mitteln (ohne photographische Reproduktion) fand ich bei mehrfacher Übertragung der Kurven aus den gedruckten Diagrammen stets praktisch das Gleiche.

2) An einer anderen Stelle (S. 820) weisen die Herren Verff. darauf hin, „daß nur in einem Fall (O₂ 1925) eine verbesserte Kurve“ bei den Messungen nach der Townsend-Methode erhalten worden ist und daß das seinen Grund in der Schwierigkeit hatte, „ganz reines O₂ herzustellen und in der Empfindlichkeit dieses Gases“.

c) Die Kurve „Ramsauer“ ist mißverstanden. Während die Messungen von Ramsauer und Kollath wie bei allen übrigen untersuchten Gasen sich auch hier nur bis $1,2 \sqrt{\text{Volt}}$ aufwärts erstrecken, ist eine Kurve bis $3 \sqrt{\text{Volt}}$ wiedergegeben, die in Wirklichkeit den Anschluß der Messungen von Ramsauer-Kollath an Brüches Messungen bei höheren Geschwindigkeiten gibt. Die Herren Bröse und Saayman haben versehentlich an Stelle der Fig. 2 der Arbeit von Ramsauer-Kollath, die die Originalmessungen enthält, die Diskussionsfigur 11 zur Übertragung benutzt.

d) Die Herren Bröse und Saayman haben nicht nur die falsche Figur aus Ramsauer-Kollaths Arbeit zur Übertragung benutzt, sondern die Kurve dieser Figur auch zeichnerisch unrichtig übertragen.

So ist denn folgende Diskussion (S. 830) der Herren Verff. im wesentlichen ohne reale Grundlage, indem zwei an sich identische, aber durch fehlerhafte Abzeichnung verschieden gewordene Kurven verglichen werden: „Die neue Kurve von Ramsauer und Kollath läuft fast parallel mit der von Brüche zwischen $1 \sqrt{\text{Volt}}$ und $2,2 \sqrt{\text{Volt}}$...; darüber hinaus trennen sich die Kurven zunächst, um sich bei $3 \sqrt{\text{Volt}}$ wieder zu treffen. Der größte Unterschied liegt bei $2,6 \sqrt{\text{Volt}}$, wo ihre Resultate etwa 20 Proz. auseinander liegen.“

Um mir nicht den Vorwurf machen zu lassen, daß ich infolge der obigen allgemeinen Diskussion spezielle, sachlich begründete Einwände gegen meine *eigenen* Untersuchungen übergangen hätte, seien zum Schluß noch drei Beispiele hierfür besprochen:¹⁾

1) Auch an dieser Stelle will ich nochmals-(vgl. z.B. *Ergebn. d. exakt. Naturw.* 8. S. 203. 1929) wiederholen, daß ich bei meinen Untersuchungen mir gewisser Fehlermöglichkeiten, die bei den Gasen: HCl, H₂O, NH₃ besonders groß sein werden, bewußt bin, und daß ich daher für meine Untersuchungen auch nicht quantitative Richtigkeit innerhalb einer Fehlergrenze von wenigen Prozent in Anspruch nehme. Andererseits habe ich meine Untersuchungen mit Sorgfalt durchgeführt, so daß ich die Fehler, die mir die Herren Bröse und Saaymann vorwerfen, sicherlich selbst erwähnt bzw. diskutiert hätte, wenn sie mir von Einfluß bzw. von Bedeutung erschienen wären.

a) Die Herren Bröse und Saayman ziehen (S. 828) aus meinen eigenen Aussagen den Schluß, daß meine Kurven zwischen 1 und 2 $\sqrt{\text{Volt}}$ nur qualitativen Wert beanspruchen können. Zwar ist es richtig, daß die Einküfigmessungen nur qualitativ sind, falls sie nicht durch besondere quantitative Punkte kontrolliert werden. Doch ist gerade das Stickstoffmaximum, auf das sich obige Bemerkung der Herren Verff. im wesentlichen bezieht, durch 14 quantitative Punkte festgelegt (vgl. meine Tabelle Ann. d. Phys. 82. S. 930. 1927), ganz abgesehen davon, daß der von mir erwähnte „systematische“ Fehler für das Maximum überhaupt einflußlos ist. — Übrigens dürfte diese Frage in sachlicher Beziehung dadurch entschieden sein, daß Normand neuerdings die gleiche Kurvenform und eine nahezu übereinstimmende Kurvenlage wie ich gefunden hat.

b) Die Herren Bröse und Saayman wiederholen meine Aussage¹⁾: „Für beide Gasproben (von CO_2) ist der Beweis dafür, daß praktische Freiheit von O_2 und anderen permanenten Gasen vorhanden war, dadurch erbracht, daß bei Kondensation mit flüssiger Luft das CO_2 in der Apparatur einen Druck $< 1/10000$ mm hatte“. Sie ziehen, in dem sie mich mißverstehen, aus dieser Aussage (S. 833) den Schluß, daß „diese verhältnismäßig hohe prozentuale Grenze der Verunreinigungen die Genauigkeit der Messungen einigermaßen herabsetzen dürfte“. In Wirklichkeit bedeutet diese obere Grenze der Gasverunreinigung einen Fehler in den Wirkungsquerschnittsmessungen, der 1 Proz. nicht übersteigt, d. h. vernachlässigbar klein ist. Daß ihr Schluß nicht richtig ist, hätte den Herren Verff. auffallen müssen, wenn sie einige Zeilen vor meiner zitierten Aussage gelesen hätten: „Die Reinheit des Gases wurde durch direkte Analyse nachgewiesen.“ Für die Reinheit des Gases spricht auch, daß zwei Gasproben, die auf verschiedene Weise hergestellt waren, benutzt wurden, ohne daß sich Unterschiede in der Punktlage zeigten, wie ich es S. 1087 meiner Arbeit ausdrücklich festgestellt habe.

c) Die Herren Bröse und Saayman kritisieren (S. 838) speziell meine Untersuchungen an den ungesättigten Kohlenwasserstoffen²⁾, bei denen ich gezwungen war, ohne besondere Kühlung zu messen. Die Herren Verff. „machen darauf aufmerksam, daß infolge des sehr großen Wirkungsquerschnittes von Hg bei 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ (.) eine beträchtliche Störung der Werte möglich ist . . .“ und nehmen (S. 839) an, „daß schon sehr geringe Spuren von Quecksilberdampf einen beträchtlichen Fehler in den Brücheschen Messungen verursachen würden“. Ihre Vermutung, daß bei meinen Untersuchungen Quecksilberdampf noch immer im Stoßraum vorhanden gewesen ist (S. 838), ist sicherlich richtig. Das bedeutet aber — sonstige Richtigkeit der Messungen natürlich vorausgesetzt — keinen Fehler in den Meßergebnissen, da durch die Messungen bei zwei Gasdrucken und mit zwei Küfgen der Einfluß eines konstanten Zusatzdruckes eliminiert wird. Allein eine bedeutungslose, wenn auch un-

1) E. Brüche, Ann. d. Phys. 83. S. 1080. 1927.

2) E. Brüche, Ann. d. Phys. [5]. 2. S. 909. 1929.

erwünschte Verringerung der für die Durchführung der Messung zur Verfügung stehenden Elektronenintensität ist bei der Zweikäfigmethode der Nachteil von Dampfdruckständen.

Das Hauptergebnis der Veröffentlichung, daß zwischen den Ergebnissen der Diffusionsmethode und den direkten Methoden der Wirkungsquerschnittsmessung „allgemeine Übereinstimmung oder jedenfalls Widerspruchslosigkeit“ (S. 844) besteht, kann ich nicht teilen. Eine allgemeine Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, denn die Diffusionsmethode muß Voraussetzungen machen, die zumindest nicht bewiesen sind. Ich glaube, daß die Unterschiede — so z. B. die Tatsache, daß die Diffusionsmethode die selektiven Wirkungsquerschnittsmaxima bei N_2 , CO, CO_2 usw. kaum angedeutet gibt — gerade das Wertvolle sind. Aus diesen Unterschieden wird man vielleicht interessante atomphysikalische Schlüsse ziehen können.

Berlin, den 12. August 1930.

(Eingegangen 19. August 1930)

Über
Querschnittsmessungen an Nichtedelmolekülen
Antwort auf Bemerkungen von Herrn E. Brüche
Von H. L. Bröse und E. H. Saayman

Durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Redakteurs der „Annalen der Physik“ haben wir die Korrekturblätter der vorstehenden Bemerkungen des Hrn. Brüche über unsere Arbeit¹⁾ durchlesen können und freuen uns, daß sich eine sofortige Gelegenheit bietet, darauf zu antworten.

Zunächst stellen wir fest, daß Hr. Brüche unsere Hauptthese, daß „die $Q - \sqrt{V}$ -Kurven in dem gemeinsamen experimentellen Gebiet gleichsinnig verlaufen und denselben Charakter tragen“²⁾, gar nicht berührt. Auch auf S. 813 unserer Arbeit liest man: „es sei kaum zu erwarten, daß die absoluten Werte der durch die zwei grundverschiedenen Methoden gewonnenen Querschnittsergebnisse übereinstimmen werden, jedoch sollten die Kurvenformen ($Q - \sqrt{V}$) sich ähneln soweit sie sich über denselben Geschwindigkeitsbereich erstrecken, und die Maxima und Minima sollten sich innerhalb der Fehlergrenze decken.“ Daß diese Erwartung befriedigt wird, ersieht man unmittelbar aus unseren Tabb. 3 und 4, S. 823. Wir betonen an verschiedenen Stellen unserer Arbeit, daß der Vergleich der durch die Townsendsche und die Ramsauersche Methode gewonnenen Resultate erschwert worden ist durch das Fehlen von Zahlenangaben bei den Herren Ramsauer und Brüche, was an sich schon ein Zeichen dafür ist, daß diese Autoren mehr Interesse an der Form der Kurven als an deren genauen Lage finden. Infolgedessen waren wir darauf angewiesen, die

1) H. L. Bröse u. E. H. Saayman, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 797—852. 1930. In den vorliegenden Bemerkungen werden wir diese Arbeit kurz „Bröse-Saayman“ nennen.

2) Bröse-Saayman, S. 824; vgl. S. 812.

Genauigkeit ihrer Methode durch die von ihnen veröffentlichten Kurven abzuschätzen. Wie weit diese Grenzen der Beobachtungsfehler gehen, erhellt aus unserer Fig. 6, wo zwei von Hrn. Brüche veröffentlichte Kurven für H_2 und auch vereinzelte Punkte eingetragen sind. Der Wert des Maximums schwankt zwischen $80 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ und $52 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. In den vielen von den Herren Ramsauer und Brüche veröffentlichten Arbeiten finden wir nirgends Zahlendaten, die es uns ermöglicht hätten den Genauigkeitsgrad ihrer Methode zu berechnen.

Wir gehen jetzt über zur Besprechung der einzelnen von Hrn. Brüche hervorgehobenen Punkte.

Zu 1. Als Beleg für unsere obigen Bemerkungen über die Ungenauigkeit der Ramsauerschen Methode weisen wir auf den ersten auf S. 580: von Hrn. Brüche selbst geschriebenen Satz hin. Er behauptet, daß wir bei den H_2 -Messungen gerade diejenigen Ergebnisse der direkten Methode hervorheben, die in Wirklichkeit „nur wenig quantitativen Wert“ beanspruchen können. Wenn Hr. Brüche sogar bei dieser Gelegenheit dieses Urteil über die eignen Ergebnisse fällt, erübrigt sich eine weitere Bemerkung unsererseits.

Zur Erklärung unseres von Hrn. Brüche in seiner Fußnote 1 (S. 580) zitierten Satzes bemerken wir, daß sie sich lediglich auf die Tatsache bezieht, daß die bei solchen Experimenten zu erwartenden Unreinigkeiten im Gase die Q -Kurve nur erhöhen kann. Da Hr. Brode mit derselben Methode und für dasselbe Gas kleinere Werte für Q erhält, schließen wir entweder, daß das von ihm benutzte Gas reiner war oder daß sein Apparat das Gas weniger verunreinigte. Der zweite Fall scheint uns um so wahrscheinlicher, als Hr. Brode besondere Maßnahmen getroffen hatte, um seinen Apparat auszuheizen. Also darf das Erhalten von niedrigeren Q -Werten sicherlich als ein „Vorteil“ betrachtet werden (nebenbei bemerkt, kommen Übersetzungsschwierigkeiten, wie von Hrn. Brüche vermutet, nicht in Frage, da die Arbeit direkt nur auf Deutsch geschrieben worden ist). Da in der Ramsauerschen Methode mit Drucken, die sich in Zehntausendstel Millimeter messen, gearbeitet wird, macht sich jede Unreinigkeit viel stärker geltend als in der Townsendmethode, wo die Gase unter Drucken von der Größenordnung eines Millimeters stehen (vgl. hierüber

auch was zum Schluß gesagt wird über die Anwesenheit von Quecksilberdampf).

Daß Hr. Brüche trotz alledem eine nicht unbedeutende Genauigkeit für seine Resultate beansprucht, ersieht man aus einer Antwort Hrn. Brodes auf die von Hrn. Brüche¹⁾ geübte Kritik über die Brodesche Vereinfachung der Ramsauer-schen Methode. Diese Antwort²⁾ lautet: „Curves with a disagreement in magnitude of 10 to 20 per cent, with agreement in form, are described by Brüche as being in contradiction. With measurements of this type not made with the same apparatus some disagreement is to be expected due to a different geometry of the path“. Angesichts des obigen Zitats von Hrn. Brüche über den wenig quantitativen Wert der niedrigen H_2 -Messungen ist dieser Vorwurf des Hrn. Brode bemerkenswert.

Wir wenden unsere Aufmerksamkeit jetzt der Stickstoffkurve zu (Figg. 1 und 2).

Zu 1a. Mit seiner Behauptung, daß die Kurve Townsend-Bailey der Fig. 1 nicht den Originalwerten entspricht, hat Hr. Brüche insofern recht, als die Kurve tatsächlich nach unseren eigenen letzten Ergebnissen gezeichnet worden ist und dazu versehentlich (vgl. unter 2b) etwa 2 Proz. zu hoch geraten ist bei den höchsten Werten, was jedoch nicht von Bedeutung ist, da das Maximum in unserer Tab. 2, S. 819 zahlenmäßig zu 39 angegeben ist und da die von uns zitierten Arbeiten, auf die wir uns stets berufen, volle Zahlentabellen angeben. Zum Zweck des Vergleichs reicht die Kurve vollkommen aus, ohne unsere Schlüsse zu beeinträchtigen. Wir haben die Kurve mit „Townsend und Bailey“ bezeichnet, lediglich weil wir es für richtig hielten, diesen Autoren die Priorität zuzuerkennen, da doch unsere Resultate ihre Kurve innerhalb der Fehlergrenzen von 5 Proz. nur bestätigten. Vgl. auch unter 2b.

Zu 1b. In unserer Fig. 10 tritt das Maximum für CO hervor in einer Weise, die durchaus als „scharf“ gekennzeichnet werden muß. Im Falle von N_2 darf man das Maximum als deutlich bezeichnen, jedoch nicht als scharf, worin wir Hrn. Brüche recht geben. Dementsprechend ist seine Bemerkung

1) E. Brüche, *Ann. d. Phys.* **81**. S. 557. 1926; **83**. S. 1097. 1927.

2) R. B. Brode, *Phys. Rev.* **34**. S. 675. 1929.

in Fußnote 2 auf S. 582 falsch in bezug auf CO und richtig in bezug auf N₂. Hinsichtlich unserer These (vgl. Anfang) ist Einwand 1a wie 1b völlig belanglos.

1c. In der Arbeit der Herren Ramsauer und Kollath¹⁾ sind die Q -Werte in den ersten fünf Figuren ungewöhnlicherweise gegen Voltgeschwindigkeiten statt $\sqrt{\text{Volt}}$ -Geschwindigkeiten der Elektronen aufgetragen. Ferner ersieht man aus Fig. 3, daß im Falle von N₂ der aufsteigenden Art nur auf dem Vorhandensein von einem einzigen Punkt beruht. Wir haben daher die Ramsauer-Kollathkurve nur bis zu 1 Volt verwertet. Dies schien uns um so mehr gerechtfertigt, da diese Autoren (vgl. S. 92 ihrer Arbeit) den Anschluß an die früher von Hrn. Brüches gewonnenen Kurven auf eine Weise herstellen, die uns nicht einwandfrei erscheint. Wir zitieren nur einen Satz: „das letzte Stück dieser (Brücheschen) Kurven nach kleinsten Geschwindigkeiten hin ist also, soweit es jenseits des letzten quantitativen Punktes liegt, nur als qualitativ aufzufassen und darf zur Erreichung des Anschlusses an unsere stets nach der Zweikäftmethode gewonnenen quantitativen Punkte ohne gegenseitigen Widerspruch der Absoluthöhe nach korrigiert werden“. Diese unfehlbare Art der Anpassung verbunden mit der irreführenden Voltauftragung (vgl. z. B. Fig. 16, H₂) bewog uns dazu, die Kurven für O₂, CO, N₂, CO₂ aus den Figg. 11, 12 und 13 der Ramsauer-Kollatharbeit nach zu zeichnen, wo die ausgezogenen Kurven wie üblich gegen $\sqrt{\text{Volt}}$ aufgetragen sind. Im Falle von CO reichen in ihrer Kurve (Fig. 4) die Punkte nur bis 1,2 Volt also bis 1,1 $\sqrt{\text{Volt}}$. Aus unserer Fig. 10 (S. 832) merkt man, daß ein kleiner nach aufwärts führender Haken am rechten Ende der Ramsauerkurve angefügt, genau so gut in die Skinker-Whitekurve führt als in die Brüchesche, die, wie unter erstens bemerkt, mehr qualitativ verläuft im Anschlußgebiet (vgl. die obige Bemerkung von Hrn. Ramsauer). Das Weglassen dieses Hakens ist daher ohne Belang für unseren Zweck.

1d. Dieser Punkt wird unter a) besprochen zum Schluß.

Zu 2a. Der Grund, weshalb die Kurve von Townsend und Bailey für O₂ nicht von uns aufgenommen worden ist,

1) C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. [5] 4. S. 91. 1930.

wird angegeben auf S. 820 unserer Arbeit (zitiert in Fußnote 2, S. 584 von Hrn. Brüche). Er wird weiter ausgeführt in der Arbeit von Bröse¹⁾ über O_2 . Ursprünglich wurde von Hrn. Townsend und Bailey geglaubt, daß O_2 eine Ausnahme stelle unter den untersuchten Gasen einnähme, da die Ionenbildung in O_2 scheinbar nicht zu verhindern war beim Durchgang von langsamen Elektronen. In diesem Fall führt die Diffusionsmethode zu falschen Ergebnissen (vgl. S. 811 unserer Arbeit). Es stellte sich jedoch später heraus, daß bei sehr sorgfältiger Reinigung und Trocknung des O_2 man doch einen Strom freier Elektronen durch das Gas zu senden vermochte, ohne die störende Bildung von Ionen. Da sich die so erhaltene $L-U$ -Kurve für O_2 beliebig wiederholen ließ mit drei verschiedenen Apparaturen²⁾, so durfte diese Kurve als die endgültige angesehen werden. Es hat daher durchaus keinen Sinn, die früher schon von den Herren Townsend und Bailey als unrichtig betrachtete Kurve in unsere Figur einzuzichnen und wir glauben auch nicht, daß Hrn. Brüche damit gedient wird.

Selbstverständlich bezieht sich unser Anspruch auf eine Genauigkeit von 5 Proz. nur, auf Kurven, die für ionenfreie Gase erhalten worden sind. Die Auffindung der Kurve für reinstes O_2 geschah auf Wunsch des Hrn. Townsend selbst.

Zu 2b. Wir wiederholen hier, daß wenn Hr. Brüche seine Resultate nur in Kurven ohne Zahlentabellen angibt, wir uns nicht verantwortlich halten können für unwesentliche Veränderungen in der Höhenlage der Kurven, die unvermeidlich ist bei der Übertragung der Figuren. Diese Veränderungen sind nicht durch fehlerhaftes Rechnen entstanden, sondern durch den Zufall, daß wir die Kurven zum Druck einsandten, in mittelmäßigem Maßstab aber in einer Dicke von 2 mm, um direktes Photographieren zu ermöglichen. Die Kurven wurden jedoch in der Druckerei neu abgezeichnet³⁾ und erst dann photographiert. Dies ist uns klar geworden aus der Townsend-Baileykurve für N_2 , die in unserer gedruckten Arbeit ein Maximum über $40 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ aufzeigt, während, wie schon erwähnt, unsere Zahlenangabe, die aus unserer ursprünglich auf Millimeterpapier

1) H. L. Bröse, *Phil. Mag.* 50. S. 543. 1925.

2) Vgl. H. L. Bröse, a. a. O., und S. 818 Bröse-Saayman.

3) Scheinbar ist die obere Kante unserer Kurve abgezeichnet worden.

gezeichneten Kurve abgelesen wurde, sich auf $39 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ beläuft. Der mögliche Fehler wird besonders groß sein bei niedrigen Querschnitten wie z. B. bei O_2 , wo er bis 6 Proz. steigen dürfte. Da dies sicherlich innerhalb der Fehlergrenzen der Ramsauer'schen Methode liegt, werden die von Hrn. Brüche gemachten Einwände bedeutungslos; das bezieht sich auch auf 1a und 2d. Übrigens ist zu bemerken, daß genaue Zahlenwerte aus Kurven dieser Größe niemals verlangt werden können: dazu gehören Zahlentabellen.

Zu 2c und 2d. Nicht aus Versehen, sondern absichtlich haben wir die „Diskussionsfigur“ 11 in unsere Figur eingetragen für Werte über 1 Volt, weil sie in dem Abschnitt „Gesamtverlauf der Wirkungsquerschnittskurven von 0—36 Volt“ erscheint und $\sqrt{\text{Volt}}$ benutzt. Wir sehen keinen Grund, warum wir nicht die Ramsauer-Kollathkurve für den Gesamtverlauf benutzen sollen, wenn sie von den Autoren richtig gezeichnet ist.

Nach alledem behaupten wir, daß die möglichen geringfügigen Differenzen, die in den gezogenen Kurven vorkommen, nicht den geringsten Einfluß auf unsere Schlüsse ausüben, die auf Zahlen beruhen. Als endgültiges Ergebnis unserer Untersuchungen und Vergleiche sehen wir unsere Tab. 2 (Bröse-Saayman, S. 819) und die Tabb. 3 und 4 (S. 823) an, deren Wertangaben auch nicht in Frage gestellt werden in Hrn. Brüches Notiz.

Die drei auf S. 586 von Hrn. Brüche aufgezählten Punkte beantworten wir folgendermaßen:

a) Vergleicht man die in Hrn. Brüches Fig. 2 gegebenen Kurven von Brüche und Normand, so sieht man, daß, wenn Hr. Normand den Wert $60 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ für Q erhält, Hr. Brüche für dieselbe Voltgeschwindigkeit den Wert $80 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ findet; ferner merkt man, daß das Normandsche Maximum eher mit dem Townsendschen übereinstimmt als mit dem Brücheschen. Hr. Normand selbst spricht nicht von einer Übereinstimmung der zwei durch die Ramsauer'sche Methode erhaltenen Kurven, sondern kritisiert die Brücheschen Angaben der Voltgeschwindigkeiten, die die Brücheschen Kurven verschoben erscheinen lassen im Vergleich mit den seinigen. Wenn man die von Hrn. Normand vorgeschlagene Verschiebung der Brücheschen Kurve nach rechts ausführt, wird die von Hrn. Brüche angeführte

„nahezu übereinstimmende Kurvenlage“ vernichtet. Es würde uns hier zu weit führen, die von Hrn. Normand erhaltenen Kurven zu diskutieren; wir verweisen daher auf die Fig. 10, S. 1224 seiner Arbeit.¹⁾ Wir kommen darauf zurück in einer bald erscheinenden Arbeit über Messungen an Methan. Wie schon anfangs erwähnt, legen wir der Lage des Maximums viel größeres Gewicht bei als der Ordinatenhöhe. Auf S. 844 steht: „Wir sind der Ansicht, daß der Hauptteil des Effekts in jedem Fall in dem Voltintervall zwischen diesem Minimum und dem vorangehenden Maximum liegt“. Unsere Übersicht über die Gesamtergebnisse ist direkt von diesem Standpunkt aus unter-
nommen worden.

b) Hr. Bröche behauptet, daß „die Reinheit des von ihm benutzten Gases durch direkte Analyse nachgewiesen worden ist.“ Es wird nicht bekanntgegeben, welche Art Analyse gemeint ist. Nach unseren Erfahrungen ist eine chemische Analyse sicherlich ungenügend. Gewöhnliche spektroskopische Methoden reichen auch nicht aus, wie die Experimente der Herren Townsend und Mac Callum²⁾ zeigen, es sei denn, daß man eine elektrodenlose Entladung benutzt. Eine Prüfung der Reinheit des Gases vor Einführung in den Apparat hat wenig Zweck, wenn der Apparat nicht selbst durch Ausheizen gereinigt ist. Nach Einführung des Gases in den Apparat wird es Hrn. Bröche kaum möglich gewesen sein, das Gas zu prüfen angesichts des sehr niedrigen Drucks. Diese Schwierigkeit fällt bei unserer Methode fort, da die Abwesenheit von Ionenbildung uns als Beweis gilt für die Reinheit des Gases für unsere Zwecke.

c) Da Hr. Bröche selbst zugibt, daß Quecksilberdampf noch immer im Stoßraum vorhanden gewesen ist in seinen Messungen z. B. an den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, drängt sich die Frage auf, warum Hr. Bröche nicht eine der wohlbekannten Methoden zur Entfernung des Quecksilberdampfs angewendet hat. Seine Behauptung, daß „durch die Messungen bei zwei Gasdrucken und mit zwei Käfigen der Einfluß eines konstanten Zusatzdruckes eliminiert wird“, kann nicht stichhaltig sein, denn sonst wäre reines Gas überhaupt nicht nötig und

1) C. E. Normand, Phys. Rev. 35. S. 1217. 1930.

2) J. S. Townsend u. S. P. Mac Callum, Phil. Mag. (VII) 5. S. 695 (April 1928).

dieses Argument könnte ad absurdum geführt werden. Wir können nur wiederholen, daß Quecksilberdampf einen ganz bedeutenden Einfluß auf Hrn. Brüches Resultate ausgeübt haben muß, da die Quecksilbermoleküle einen verhältnismäßig sehr großen Querschnitt haben bei niedrigen Voltgeschwindigkeiten (vgl. die Zahlenangaben bei Bröse-Saayman, S. 839). Dieser Einfluß müßte sich zeigen in einer fehlerhaften Vergrößerung der Q -Werte. Der selbstverständliche Ausweg ist die Fernhaltung der Quecksilberdämpfe.

Unsere eigentliche Kritik der Ramsauerschen Methode ist leider von Hrn. Brüche unbeantwortet geblieben: z. B. der Einfluß der Anregung und Ionisierung der Atome bei den höheren Voltgeschwindigkeiten, eine wichtige Frage, denn die Ramsauer-Brüchemessungen reichen bis zu $7\sqrt{V}$, also 49 Volt (vgl. Bröse-Saayman, S. 814).

Wir glauben unsere Aufgabe, nämlich eine Übersicht des Gesamtgebiets zu geben, objektiv durchgeführt zu haben, und meinen, daß die Richtigkeit unserer These durch die Tabellen unserer Arbeit bewiesen ist. Die einleitende Äußerung von Hrn. Brüche, daß unser „Standpunkt zu subjektiv sei“ halten wir für unbegründet. Dem halten wir den Bericht entgegen, dem Hr. Brüche für Band VIII der „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“ (Springer, 1929) geschrieben hat, worin die Townsendschen Arbeiten überhaupt nicht erwähnt werden, nicht einmal in der geschichtlichen Einleitung, die den falschen Eindruck gibt, daß der Ramsauer-Townsendeffekt für Nichtedelmoleküle erst im Jahre 1925 entdeckt worden ist statt 1921 (vgl. S. 196, a. a. O.).

Wir schließen in der Hoffnung, daß weitere Arbeiten auf diesem Gebiet nach beiden Methoden zu Resultaten führen werden, die noch in der Atomtheorie eine nicht unwichtige Rolle spielen werden. Es ist sicherlich zu begrüßen, daß die Mißverständnisse und Schwierigkeiten, die sich gezeigt haben, endlich zu deutlicher Aussprache gelangt sind.

(Eingegangen 10. Oktober 1930)

Über Querschnittsmessungen an Nichtedelgasmolekülen

Schlußwort¹⁾

Von E. Brüche

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG)

In dankenswerter Weise hat mir der Herr Herausgeber freigestellt, mich abschließend nochmals zu einigen Punkten zu äußern.

Zur Kritik der Ramsauermethode

Da die Herren Bröse und Saayman es in ihrer Antwort (S. 595) besonders bedauern, daß ihre „eigentliche Kritik der Ramsauerschen Methode“ unbeantwortet geblieben ist, so sei es nachgeholt:

Der Einfluß der Anregung und Ionisierung der Atome bei den höheren Voltgeschwindigkeiten soll Fälschungen in den Wirkungsquerschnittskurven bedingen. *Erstens* ist dieser Einwand für den in ihrer Arbeit interessierenden Vergleich zwischen den Resultaten der Diffusionsmethode und denen der direkten Methode belanglos. In dem Geschwindigkeitsgebiet, in dem diese „Fehler“ (S. 815) auftreten könnten, ist mit der Diffusionsmethode nicht gemessen worden und kann auch nicht gemessen werden. Es bestehen hier also auch keine Meinungsverschiedenheiten. Meinungsverschiedenheiten bestehen in dem interessanten Gebiet der scharfen Anfangsmaxima, in dem weder Anregung noch Ionisierung auftritt. *Zweitens* ist der Einwand hinfällig, da die Erfassung der Stoßprozesse mit Energieverlusten der Definition des Wirkungsquerschnitts entspricht, welche lautet²⁾: Unter Wirkungs-

1) Vgl. die fragliche Arbeit von H. L. Bröse u. E. H. Saayman, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 797. 1930; die Bemerkung von C. Ramsauer, Ann. d. Phys. [5] 6. S. 903. 1930 und die vorstehenden zwei Notizen.

2) C. Ramsauer, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik. 19. S. 346. 1923.

querschnitt wollen wir den gesamten Querschnitt des Moleküls verstehen, welcher in irgendeiner Weise, sei es absorbierend oder *geschwindigkeitsvermindernd* oder ablenkend oder reflektierend, auf das Elektron wirkt, sozusagen die Gesamtgröße, welche das Molekül den Elektronen der betreffenden Geschwindigkeit gegenüber besitzt.

Zur Kritik meiner Messungen

Das Dampfresiduum soll bei meinen Messungen beträchtliche Fälschungen der Resultate hervorgerufen haben. Ich erwidere, daß Diffusionsmethoden und direkte Methoden sich in dieser Hinsicht prinzipiell verschiedenartig verhalten. Ein konstanter Dampfdruckstand von 10 Proz. des Gesamtdruckes ist zwar für Diffusionsmethoden katastrophal, für die direkten Methoden jedoch einflußlos. Das ist zu oft¹⁾ auseinandergesetzt und bewiesen, als daß ich darauf näher einzugehen brauche.

Gasverunreinigungen sollen bei den CO_2 -Messungen meine Resultate gefälscht haben. Ich wiederhole, daß der Beweis für eine Gasreinheit über 99 Proz. durch chemische Analyse, durch besondere Messungen und durch Paralleluntersuchungen zweier Gasproben verschiedener Herkunft erbracht wurde. Auch hier übersehen die Herren Verff., daß die ihnen bekannte Empfindlichkeit der Diffusionsmethode nicht für die direkten Methoden gilt.

Mißverständnisse und Versehen

Ich hatte in meinen Bemerkungen von „Mißverständnissen fremder Arbeiten und mehr oder minder groben Versehen“ gesprochen²⁾ und dafür einige Beispiele aufgezählt. Die Herren Verff. geben einzelne Punkte ohne weiteres als Fehler zu, während sie bei anderen Erklärungen bringen. Abgesehen von

1) H. F. Mayer, Ann. d. Phys. **64**. S. 451. 1921, insbes. S. 463; C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**. S. 513. 1921, insbes. S. 521; E. Brüche, Ann. d. Phys. **81**. S. 537. 1926, insbes. S. 540 und 555.

2) Meinen Vorwurf eines „zu subjektiven“ Standpunktes weisen die Herren Verff. zurück. Ein neues Beispiel dafür aus ihrer Antwort: Man betrachte die N_2 -Maxima in der Fig. 2 meiner Bemerkung (S. 581). Nach den Herren Bröse und Saayman soll man dann „merken“ (S. 593), daß „das Normalsche eher mit dem Townsendschen übereinstimmt als mit dem Brüchischen“.

ihrer Behauptung (S. 592—593), daß man Kurven (des üblichen Annalenformats) nicht übertragen könne, ohne Fehler von mehreren Prozenten zu machen¹⁾, befriedigt mich im besonderen ihre Stellungnahme zu folgendem Punkte durchaus nicht:

Es schien den Herren Verff. „gerechtfertigt“ (S. 591) zu sein, die Ramsauer-Kollathschen Kurven nur bis 1 Volt, d. h. bis vor Beginn des aufsteigenden Astes, der in meine Kurven führt, zu „verwerten“. Dies Vorgehen wird in der Hauptsache damit begründet, daß der fragliche, aufsteigende Kurvenast bei N_2 von den Herren Ramsauer und Kollath nur durch einen Punkt belegt sein soll. *Erstens* sollte man das Fortlassen eines Kurventeils, der für die Diskussion von größter Bedeutung ist, mindestens erwähnen und begründen, z. B. so, wie es jetzt geschehen ist. *Zweitens* ist die angegebene Begründung hinfällig, da in der Arbeit Ramsauer-Kollath nicht nur vom „deutlichen Knick“ gesprochen wird, sondern durch Aufnahme von Verteilungskurven (S. 104/5) der *eindeutige Beweis* für den unvermittelten steilen Anstieg der Stickstoffkurve erbracht ist.

Neue Mißverständnisse und Versehen

Leider enthält auch die Antwort der Herren Bröse und Saayman neue Mißverständnisse und Versehen. Im besonderen scheint es wünschenswert, in diesem Schlußwort noch drei Punkte kurz richtigzustellen:

In ihrer Antwort wollen die Herren Verff. den Beweis für die Ungenauigkeit der Ramsauermethode durch den Hinweis erbringen, daß mein Wasserstoffmaximum zwischen $52 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ und $80 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ schwankt. Dabei ist jedoch übersehen worden, daß nur der erste dieser beiden Werte mit der Ramsauermethode, der zweite hingegen mit Lenards geradliniger Methode gefunden wurde.

Als weiteren Beleg für ihre Ansicht über die Ungenauigkeit der Ramsauermethode geben die Herren Verff. an, daß ich in meinen vorstehend gedruckten Bemerkungen (S. 580) meinen eigenen H_2 -Messungen „nur wenig quantitativen Wert“

1) Durch die Auftragungen in den Figg. 2 und 4 meiner Bemerkung glaube ich, soweit es überhaupt notwendig war, das Gegenteil bewiesen zu haben.

zuspreche. Das entspricht jedoch nicht den Tatsachen, denn ich hatte in meinen Bemerkungen an das zitierte Wort „beachtenswert“ der Bröse-Saaymanschen Arbeit mein Urteil angeschlossen. Als „zweifelloso beachtenswert“ (5. S. 825) bezeichneten die Herren Verff. jedoch nicht meine Messungen, sondern diejenigen von Hrn. Rusch.

Die gute Übereinstimmung zwischen den Wirkungsquerschnittsmaxima Hrn. Normands und den von mir festgelegten Maxima bei N_2 und CO (vgl. Fig. 2 S. 581 meiner Bemerkungen) soll nach den Herren Verff. „vernichtet“ (S. 594) sein, wenn man die von Hrn. Normand vorgeschlagene Verschiebung meiner Kurven nach rechts vornimmt. Den Herren Verff. ist leider entgangen, daß Hr. Normand kleine Unstimmigkeiten in der Geschwindigkeitslage der Kurven nicht beim Vergleich seiner Messungen mit den meinigen, sondern beim Vergleich seiner Messungen mit denen der Herren Ramsauer und Kollath diskutiert.¹⁾ Gegenüber meinen Messungen findet er bei CO sogar „very good agreement“.

Zu den Hauptthesen der Bröse-Saayman-Arbeit

Zu der ersten These, daß die Wirkungsquerschnittsanomalien unabhängig durch die Diffusionsmethode und durch die direkten Methoden gefunden seien, hat sich bereits Hr. Ramsauer²⁾ erschöpfend geäußert. Hier ist im Zusammenhang mit der mir von den Herren Verff. gestellten Frage³⁾ hinzuzufügen, daß Andeutungen von Querschnittsanomalien bei Nichtedelgasen schon von Åkesson⁴⁾ lange vor Townsend gefunden waren. Trotzdem wird niemand Åkesson den Entdecker der Wirkungsquerschnitts-Anomalien nennen.

1) Es handelt sich um die Messungen bei kleinsten Geschwindigkeiten. Die Unstimmigkeit beträgt 0,4—0,6 Volt.

2) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. (5) 6. S. 903. 1930.

3) Ich bin von den Herren Verff. gefragt worden, warum ich in meinem Bericht in den Ergebnissen (Erg. d. exakt. Naturw. S. S. 185. 1929) die Arbeiten der Townsendschen Schule nicht erwähnt habe. Es geschah, abgesehen von dem oben Gesagten, weil es sich um einen Bericht über Wirkungsquerschnitt und Molekelbau (auch im geschichtlichen Überblick) handelte.

4) N. Åkesson, Lunds Univ. Årsskr. 12. Nr. 11. 1916.

Die zweite These betrifft die von mir abgelehnte „allgemeine Übereinstimmung oder jedenfalls Widerspruchslosigkeit“ (5. S. 844) zwischen den Ergebnissen der Diffusions- und denen der direkten Methoden. Die Herren Verff. schränken diesen Anspruch erheblich ein, indem sie nunmehr praktisch allein auf den Vergleich der Geschwindigkeitslagen eventuell vorhandener Maxima und Minima Wert legen. Daß eine gewisse Übereinstimmung der Ergebnisse — wenn man auf quantitativen Höhenvergleich ganz verzichtet — besteht, wird kaum jemand bestreiten. Das beweist indessen nicht die Güte der Diffusionsmethode, sondern nur, daß Wirkungsquerschnitts-Anomalien außerordentlich ausgeprägte Erscheinungen sind, die selbst bei Benutzung der indirekten Methode mit ihren komplizierten Versuchsbedingungen und unbewiesenen Voraussetzungen meist noch erkennbar bleiben.

Berlin, den 30. Oktober 1930.

Eingegangen 31. Oktober 1930)

**Die Kirchhoffsche Konstante γ
und ihre Abhängigkeit von der Temperatur**

Von P. Buss

(Gießener Dissertation)

(Mit 5 Figuren)

Bisherige Bestimmungen. Theoretische und experimentelle Werte

In Luft, die in Röhren eingeschlossen ist, pflanzt sich der Schall infolge des Einflusses der Reibung und der Wärmeleitung mit geringerer Geschwindigkeit fort als im freien Gase. Die Verringerung der Schallfortpflanzungs-Geschwindigkeit wird theoretisch angegeben durch die Kirchhoff-Helmholtzsche Formel¹⁾

$$v = \frac{v_f}{1 + \gamma/2r\sqrt{\pi n}},$$

die mit Rücksicht auf die Kleinheit des letzten Gliedes im Nenner in der Form angewandt zu werden pflegt:

$$(1) \quad v = v_f \left(1 - \frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi n}} \right).$$

Darin bedeutet v_f die Schallgeschwindigkeit in freier Luft, v die in der Röhre, r den Röhrenradius und n die Tonhöhe; γ ist die sogenannte „Kirchhoffsche Konstante“, welche Kirchhoff in seiner Theorie als Abkürzung für den Ausdruck

$$(2) \quad \gamma = \sqrt{\mu} + \left(\frac{a}{b} - \frac{b}{a} \right) \sqrt{v}$$

eingeführt hat. Hierbei ist a der Laplacesche, b der Newtonsche Wert der Schallgeschwindigkeit; ferner ist

$$\mu = \frac{\eta}{\varrho} \quad \text{und} \quad v = \frac{k}{\varrho \cdot c_v},$$

wenn ϱ die Dichte, c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, η die Konstante der inneren Reibung und k die

1) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. [3] 134. S. 177. 1868.

Wärmeleitfähigkeit des Gases bezeichnen. Die Gleichung ist von Fürstenau¹⁾ und später von Cornish und Eastman²⁾ umgeformt und zur Berechnung der Konstanten γ in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur brauchbar gemacht worden. Nach dem Vorgehen von Cornish und Eastman erhält man folgende Fassung der Formel:

$$(3) \quad \gamma = \sqrt{\frac{c}{273 \cdot \epsilon_0}} \left[1 + 1,12 \sqrt{1,8 - \frac{1}{\alpha}} (\alpha - 1) \right] T^{\frac{n+1}{2}}.$$

α bedeutet das Verhältnis der spezifischen Wärmen; der Index 0 bezieht sich auf die Temperatur 0° C. Bei der Ableitung der Gleichung haben die genannten Autoren zwischen den Konstanten der Wärmeleitung und der inneren Reibung die Beziehung angenommen

$$k = \frac{1}{4} (9 \cdot \alpha - 5) \eta c_v \cdot^3)$$

Die Abhängigkeit der Reibungskonstanten von der Temperatur geben sie wieder durch die Gleichung

$$\eta = c \cdot T^n \cdot^4),$$

wobei den Konstanten c und n für Luft die Werte zukommen

$$c = 3,48 \cdot 10^{-6} \quad n = 0,696.$$

Für einige Temperaturen sind die Werte der Kirchhoffschen Konstanten nach Gleichung (3) berechnet und in nachfolgender Tabelle zusammengestellt worden (graphisch in Fig. 5 als theoretische Kurve dargestellt); sie unterscheiden sich übrigens für Luft nur unwesentlich von den Werten, welche die von Fürstenau angegebene Gleichung liefert.

t	$\gamma \frac{\text{cm}}{\text{sek}^{1/2}}$
0°	0,54
100°	0,70
300°	1,00
500°	1,28
700°	1,55

1) R. Fürstenau, Ann. d. Phys. [4] 27. S. 735. 1908.

2) Cornish u. Eastman, Phys. Rev. 33. S. 90 u. 258. 1929.

3) Jeans, Dynamical Theory of Gases. Cambridge. Univ. Press. S. 318. 1916.

4) Chapman, Phil. Trans. A 216. S. 279. 1916.

Bei dieser Berechnung wurde das Verhältnis der spezifischen Wärmen als mit der Temperatur veränderlich angesehen und für jede der Temperaturen nach der Formel

$$(4) \quad \kappa = 273 \frac{p_0}{p} \frac{V^2}{T}$$

berechnet, wobei die erforderlichen Schallgeschwindigkeitswerte der Arbeit von Campbell, Dixon und Parker¹⁾ entnommen wurden.

Experimentelle Werte der Kirchhoffschen Konstanten liegen für Zimmertemperaturen in großer Zahl vor. Von diesen ist bei weitem der größte Teil berechnet worden durch Kombination von Schallgeschwindigkeitswerten, wie sie sich bei Messungen in Röhren von verschiedener Weite ergaben. Die so erhaltenen Werte sind mit Namensangabe des Beobachters in nachfolgender Tabelle zusammengestellt worden. Ausgeschlossen sind dabei die Werte, denen Messungen in Röhren mit nicht völlig glatter Oberfläche zugrunde liegen, z. B. Messungen mit Kundtschen Staubfiguren.

Beobachter	$\gamma \frac{\text{cm}}{\text{sek}^{1/2}}$
Schneebeli	0,918
Blaikley	0,805
Low	0,87
Stevens	0,739
Kalähne	0,863
Schulze	0,78
Grüneisen u. Merkel . . .	0,49 (Luft von 0°)
Cornish u. Eastman . . .	0,36 (0,46*)

Zu der Zahl von Kalähne ist zu bemerken, daß dieser Wert von γ sich ergibt, wenn die Kalähneschen Messungen nicht auf den Grundton ($n = 1024$), wie es Kalähne tut und wie Fürstenau gerechnet hat, sondern auf den 7. Oberton ($n = 7168$) bezogen werden, mit dem Kalähne tatsächlich beobachtet hat. Die Schallgeschwindigkeitsmessungen, aus deren Ergebnissen die beiden letzten Werte der Tabelle berechnet worden sind, wurden nach der Methode des geschlossenen Resonators²⁾ in Messingröhren ausgeführt. Grüneisen und

1) Campbell, Dixon u. Parker, Proc. Roy. Soc. London [A] 100. S. 1. 1921.

2) Thiesen, Ann. d. Phys. 24. S. 401. 1907; 25. S. 506. 1908.

Merkel¹⁾ beobachteten in Luft von 0° und fanden vielleicht aus diesem Grunde einen so niedrigen Wert für die Kirchhoffsche Konstante, die in der Tat nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit mit der Temperatur stark veränderlich ist. Aber auch die Messungen von Cornish und Eastman²⁾, welche in Luft von 26° ausgeführt wurden, liefern für γ einen sehr kleinen Wert. Der in Klammern stehende größere Wert ergibt sich, wenn unter Heranziehung der Beobachtungen von Grüneisen und Merkel der Einfluß der Endöffnungen schätzungsweise berücksichtigt wird. Immerhin drängt sich die Frage auf, ob diese Abweichungen nicht in der Methode selbst begründet sind.

Bei den Arbeiten von Campbell, Dixon und Parker³⁾ einerseits und Shilling und Partington⁴⁾ andererseits sind zu den Messungen Röhren aus verschiedenem Material, aber von gleichem Durchmesser verwandt worden. Eine „Röhrenkorrektur“ wurde angebracht im Sinne der Formel

$$v = v_r (1 - K \gamma),$$

wobei K , die sogenannte Röhrenkonstante, bestimmt wurde durch Vergleich der in der Röhre gemessenen Geschwindigkeit mit dem für das freie Gas geltenden Werte. Wegen der Unsicherheit dieses Wertes jedoch dürfte es nicht angängig sein, von der Röhrenkonstanten, wie sie nach diesem Verfahren ermittelt wird, auf die wahre Größe der Kirchhoffschen Konstanten zu schließen; wie denn auch die von Shilling und Partington für ihre 4 Röhren angebrachten Korrekturen 6,5-, 7,2-, 2,8- bzw. 0,5-mal so groß ausfallen, als wenn sie mit Formel (1) unter Benutzung des theoretischen Wertes von γ berechnet worden wären.

Soweit es sich um gewöhnliche Temperaturen handelt, kann man über die Kirchhoffsche Theorie zusammenfassend sagen: Durch die Formel (1) wird die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit vom Röhrendurchmesser sicherlich richtig wiedergegeben, während die Abhängigkeit von der Tonhöhe nicht bei allen Beobachtungen von der Art gefunden wurde,

1) Grüneisen u. Merkel, Ann. d. Phys. **66**, S. 344. 1921.

2) Cornish u. Eastman, J. Am. Chem. Soc. **50**, S. 627. 1928.

3) Campbell, Dixon u. Parker, Proc. Roy. Soc. London (A) **100**, S. 1. 1921.

4) Shilling u. Partington, Phil. Mag. **6**, S. 920. 1928.

wie sie die Formel verlangt. Der theoretische Wert der Kirchhoffschen Konstanten, der nach Gleichung (3) für 20° etwa die Größe 0,57 annimmt, wird bei Zimmertemperatur von den beobachteten Werten fast durchweg um beinahe 50 Proz. übertroffen, eine Abweichung, die durch Verwendung von Röhren mit rauher Innenwand noch erheblich gesteigert werden kann.

Für höhere Temperaturen liegen nur vereinzelte experimentelle Werte der Kirchhoffschen Konstanten vor. Stevens¹⁾ hat aus seinen Schallgeschwindigkeitsmessungen in zwei Röhren verschiedener Weite für γ folgende Werte berechnet:

t	$\gamma' \frac{\text{cm}}{\text{sek}^{1/2}}$
20°	0,74
100°	0,4
950°	3,9

Aus den Messungen von Kalähne²⁾ errechnet man folgende Werte:

t	$\gamma' \frac{\text{cm}}{\text{sek}^{1/2}}$
20°	0,86
450°	1,67
700°	1,35
900°	1,62

Diese Ergebnisse sind jedoch anfechtbar, da Kalähne, der nach der Resonanzmethode arbeitete, wie oben bereits erwähnt, auf die Resonanzmaxima eines Obertones einstellte, ohne daß es ihm bei höheren Temperaturen gelang, den Grundton völlig auszulöschen. Solche Überlagerungen dürften aber, bei der ungleichen Herabminderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit, welche tiefe und hohe Töne im gleichen Rohr erfahren, nicht zulässig sein.

Über das Verhalten der Kirchhoffschen Konstanten bei höheren Temperaturen lassen sich aus diesen schon in sich

1) Stevens, Ann. d. Phys. 7. S. 285. 1902; Verhdlg. d. deutschen physikal. Ges. 3. S. 54. 1901.

2) Kalähne, Ann. d. Phys. 11. S. 225. 1903.

widerspruchsvollen Ergebnissen kaum sichere Aufschlüsse gewinnen.

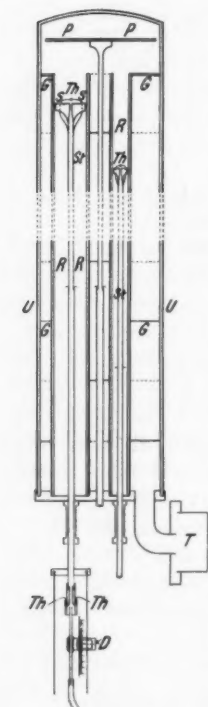
Es ist das einzige Ziel der vorliegenden Arbeit gewesen, hier Aufklärung zu schaffen, ohne daß gleichzeitig eine Untersuchung über die Temperaturabhängigkeit der Schallfortpflanzungsgeschwindigkeit und des Verhältnisses der spezifischen Wärmen damit beabsichtigt gewesen wäre.

Die Versuchsanordnung

Zur Bestimmung der Kirchhoffschen Konstanten wurde die Schallfortpflanzungsgeschwindigkeit in zwei Rohren verschiedener Weite zu gleicher Zeit gemessen und zwar nach der von Kalähne und Fürstenau bereits angewandten Resonanzmethode.

Die Resonanzrohre *R* (vgl. Fig. 1) waren aus Porzellan und hatten einen inneren Durchmesser von 2,98 bzw. 1,20 cm. Die Längenänderung eines jeden Rohres und die Einstellung auf Resonanz wurde durch Verschieben eines Stempels *St* aus Quarzglas bewirkt. Beide Rohre waren in vertikaler Stellung untergebracht in dem ebenfalls aus Porzellan gefertigten Umhüllungsrohr *U*, welches von dem elektrischen Ofen umgeben war (vgl. photographische Abbildung).

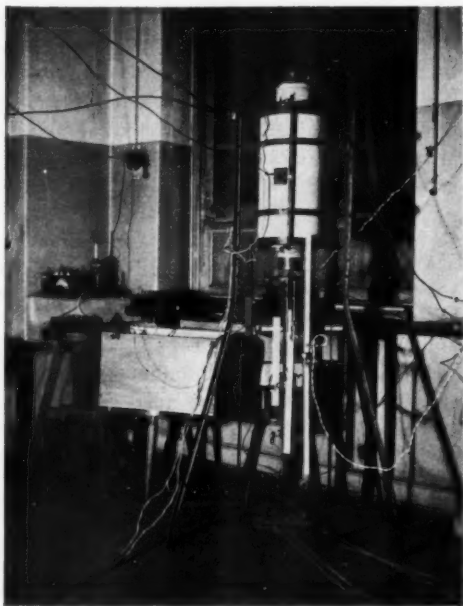
Die Schallwellen ließ man nicht unmittelbar in die Resonanzrohre einfallen; vielmehr wurden sie durch die Bodenplatte des Umhüllungsrohres eingeleitet und gelangten erst nach Zurückwerfung an der am oberen Ende des Umhüllungsrohres befindlichen, verschiebbaren Glimmerplatte *P* in die Resonanzrohre. Mit dieser Anordnung wurde die Zurückwerfung der Tonwellen an kälteren Luftschichten vermieden. Zur Feststellung der Resonanzmaxima wurden die durch die Schallbewegungen hervorgerufenen Druckschwankungen durch eine kleine Öffnung



Längsschnitt
durch das Ofeninnere

Fig. 1

in der Stempelscheibe S und den hohlen Stempelschaft dem Aufnahmeapparate zugeleitet. Die Temperatur in den Resonanzräumen der Rohre wurde mit den beiden Thermo-
elementen Th gemessen, deren erwärmte Lötstelle sich auf der Vorderseite der Stempelscheibe befand, während die Platin- und Platinrhodiumdrähte durch Bohrungen in der Stempel-



Photographie des elektrischen Ofens

Fig. 2

scheibe hindurch am Stempelschaft entlang ins Freie geführt wurden, isoliert durch Quarzglaskapillaren. Die elektromotorische Kraft der Elemente wurde mit einem von Siemens und Halske gelieferten Galvanometer gemessen, das direkt nach Celsiusgraden geeicht war. Die Angaben dieses Instrumentariums sind im folgenden ohne weiteres benutzt worden. Eine spätere Nachprüfung ergab, daß die Fehler dieser Temperaturmessungen in der Tat nur wenige Grade betrug.

Der elektrische Ofen war von der Firma W. C. Heraeus geliefert und bestand in seinem Hauptteile aus einer Platinspirale, die in der Mitte unterteilt war, so daß die obere Hälfte des Ofens, deren Wärmeabgabe wegen der vertikalen Anordnung des Ganzen herabgesetzt werden mußte, im Nebenschluß geheizt werden konnte. Bei hohen Temperaturen machte es die große Wellenlänge notwendig, noch eine weitere Heizspirale auf den Ofen aufzusetzen, um die erforderliche Gleichmäßigkeit der Erwärmung in den Rohren zu erzielen. Den Abschluß des Ofens nach oben hin bildete ein ebenfalls heizbarer Deckel. Alle drei Heizspiralen waren in der üblichen Weise durch Asbestlagen vor Wärmeverlusten durch Ausstrahlung geschützt. Nachdem die Temperatur unter Verwendung hoher Stromstärken bis in die Nähe der gewünschten gebracht worden war, ließ sich durch sorgfältiges Regulieren der Stromstärke in den einzelnen Heizkreisen nach längerer Zeit ein Zustand erzielen, bei dem durch die Heizung alle Wärmeverluste gerade ausgeglichen wurden und die Temperatur des Ofeninnern nahezu konstant blieb.

Als Tonquelle diente ein Telephon T , das durch einen Ansatz an der Bodenplatte des Umhüllungsrohres seine Schallwellen in das Innere hineinsandte. Es wurde erregt durch die Schwingungen von Elektronenröhren in einer Schaltung, wie sie von Grüneisen und Merkel¹⁾ angegeben und benutzt worden ist.

Große Mühe bereitete es, die bei allen bisherigen Arbeiten angewandte subjektive Beobachtungsmethode des „Abhörens“ durch ein objektives Verfahren zu ersetzen. Nach vielen vergeblichen Versuchen erwies sich folgende Anordnung als recht brauchbar: Die durch die Schallbewegung im Resonanzraume einer jeden der beiden Röhren erzeugten Druckschwankungen wirkten durch den Stempelschaft und eine kurze Schlauchleitung hindurch auf die Membran eines Telephons. Durch die Schwingungen der Membran wurde ein äußerst schwacher Wechselstrom induziert, der, verstärkt durch einen 4-Röhren-Verstärker, einem von Siemens und Halske bezogenen Wechselstrom-Dynamometer mit Spiegelablesung zugeführt wurde. Der Verstärker mußte in einen geerdeten Metallkasten eingeschlossen werden, um eine direkte Induktion von seiten

1) Grüneisen u. Merkel, Ztschr. f. Phys. 2. S. 277. 1920.

des Röhrensenders, die sich anfangs störend bemerkbar machte, zu beseitigen.

Um eine bequeme und für beide Röhre möglichst gleichzeitige Beobachtung zu erreichen, wurden folgende Anordnungen getroffen. Die Stempel wurden vom Standpunkte des Beobachters aus mit einer Übertragung durch Fäden und Rollen bewegt. Vor seinen Augen waren zwei Fernrohre aufgestellt; das eine diente zur Ablesung der Stempелеinstellung an einem feinen Drahte D (vgl. Fig. 1), der ausgespannt in einem rechteckigen, am Stempelschaft befestigten Rahmen, vor einer Skala dahinglitt. Mit dem anderen Fernrohr wurde das Spiegelbild einer feststehenden Skala im drehenden Spiegel des Dynamometers beobachtet. In unmittelbarer Nähe befanden sich außerdem das Pyrometer für die Temperaturablesung, Voltmeter und Amperemeter zur Überwachung der Betriebsverhältnisse des Tonsenders, sowie endlich die Vorrichtung zur Betätigung einer Stromwippe, welche bald das eine, bald das andere der an die Stempel angeschlossenen Telephone mit dem Verstärker in Verbindung setzte.

Fehlerquellen

Eine Erweiterung und Anpassung der Kirchhoffschen Theorie an die vorliegenden Verhältnisse ergibt für die Amplitude der Verdichtungen und Verdünnungen in einer der Stempelscheibe unmittelbar anliegenden Luftschicht die Gleichung

$$(5) \quad S^2 = \frac{K^2}{e^{2m'l} + e^{-2m'l} + 2 \cos 2m''l}.$$

Hierin bedeutet K eine Konstante, deren Größe im wesentlichen von der Intensität der einfallenden Tonwellen abhängt; l ist die jeweilige Länge des Resonanzrohres, m' und m'' sind gegeben durch die Gleichungen

$$(6) \quad \begin{cases} m' = \frac{\gamma \cdot \sqrt{\pi n}}{a \cdot r} \left(1 - \frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi n}} + \frac{\gamma^2}{4r^2\pi n} \right) \\ m'' = \frac{2\pi n}{a} \left(1 + \frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi n}} \right). \end{cases}$$

Betrachtet man in Gleichung (5) die Amplitude der Dichteschwankungen als eine Funktion der Rohrlänge, so ist hiermit

eine Kurve bestimmt, die im folgenden als Resonanzkurve bezeichnet werden soll. Ihre Maxima, welche durch Gleichung

$$l = (2k + 1) \frac{\pi}{2m''} \left(1 - \frac{m'^2}{m''^2}\right)$$

festgelegt sind, geben durch ihre Lage die Rohrlängen bzw. die Stempleinstellungen an, bei denen Resonanz eintritt. Der Abstand zweier aufeinander folgender Resonanzeinstellungen soll als die halbe Wellenlänge der stehenden Wellenbewegung im Resonanzrohr angesehen werden

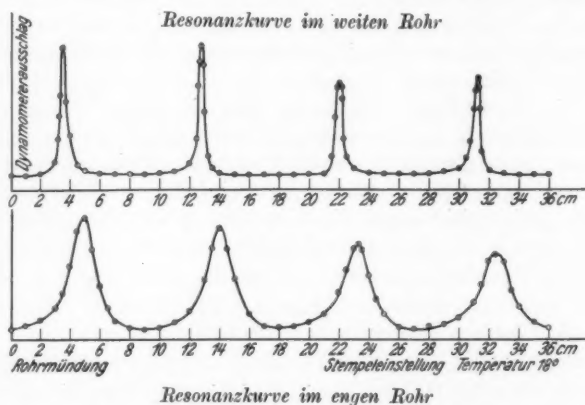
$$(7) \quad \frac{\lambda}{2} = \frac{\pi}{m''} \left(1 - \frac{m'^2}{m''^2}\right) = \frac{a}{2n} \left(1 - \frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi n}}\right).$$

In dieser Formel und ebenso in der obigen für m'' heben sich die quadratischen Korrektionsglieder heraus. Durch die objektive Beobachtungsmethode, wie sie bei der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kam, wurde es möglich, die Resonanzkurve für irgendeinen Ton aufzunehmen. Dabei erwiesen sich eine ganze Reihe von Tönen sogleich als ungeeignet für die Messung der Wellenlänge, da sie beide oder auch nur eines der Resonanzrohre nicht zum Ansprechen brachten. Die Resonanzkurven der übrigen Töne verliefen zum Teil nicht regelmäßig, sondern wiesen gespaltene Maxima oder auch in gleichbleibenden Abständen eine Folge von schwächer ausgebildeten Nebenmaxima auf. Durch Anbringen von Glimmerquerwänden G (vgl. Fig. 1) im Umhüllungsrohr zur Verhütung von Koppelungserscheinungen zwischen diesem und den Resonanzrohren sowie durch sorgfältiges Einstellen der Reflexplatte konnten die genannten Störungen erheblich gemindert werden. Von Wichtigkeit war es auch, während der Messungen in dem einen Rohre das andere durch Emporschieben des Stempels bis an den Rand des Rohres abzuschließen, um auch Koppelungserscheinungen zwischen den beiden Rohren zu verhindern. Zur Verwendung kamen bei den Messungen jedoch nur solche Töne, für welche die Resonanzkurven regelmäßig und der Form nach, wie es die Gleichung (5) verlangt, verliefen (vgl. Fig. 3).

Es liegt auf der Hand, daß auf diese Weise viele Töne ausgeschieden wurden, die bei der subjektiven Abhörmethode wahrscheinlich Verwendung gefunden und durch versteckte Unregelmäßigkeiten die Messung der Wellenlängen beeinträchtigt hätten.

Das Anbringen einer Korrektur wegen des Einflusses der Rohrmündung sowie der Öffnung in der Stempelscheibe erübrigte sich glücklicherweise, da hierdurch zwar die Lage der Maxima, nicht aber ihr gegenseitiger Abstand geändert wird.

In der Gleichung (7) kann $\frac{a}{n} = \lambda_f$ gesetzt werden, wobei λ_f die Wellenlänge der Schallbewegung im unbegrenzten Raume



Resonanzkurven im weiten und im engen Rohr

Fig. 3

bedeutet. Man erhält dann für die Wellenlängen in den beiden Resonanzröhren die Gleichungen

$$(8) \quad \begin{cases} \Lambda = \lambda_f \left(1 - \frac{\gamma}{2R\sqrt{\pi n}} \right) \\ \lambda = \lambda_f \left(1 - \frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi n}} \right) \end{cases}$$

Λ und λ sind die Wellenlängen im weiten und im engen Resonanzrohr, R und r die Halbmesser der beiden Rohre. Aus den Gleichungen (8) ergibt sich für die Wellenlänge in freier Luft

$$(9) \quad \lambda_f = \Lambda + \frac{d}{D-d} \Lambda \lambda$$

und für die Kirchhoffsche Konstante

$$(10) \quad \gamma = \frac{Dd}{D-d} \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{n} \frac{\Lambda \lambda}{\lambda_f},$$

wobei D und d die Durchmesser der beiden Resonanzrohre,

$$\Delta \lambda = \Lambda - \lambda$$

den Unterschied der in beiden Rohren gemessenen Wellenlängen bezeichnet. Aus der Gleichung (10) ist zu ersehen, daß zur sorgfältigen Festlegung der Kirchhoffschen Konstanten in erster Linie eine genaue Messung des Wellenlängenunterschiedes $\Delta \lambda$ notwendig ist. Bei der nachfolgenden Untersuchung der Fehlerquellen sind denn auch die Fehler vor allem danach beurteilt worden, in welcher Weise sie die Bestimmung von $\Delta \lambda$ beeinflussen.

Die Wellenlänge wurde für den einzelnen Messungssatz durchschnittlich in jedem Rohre etwa 6-mal gemessen und zwar so, daß jedesmal 3, zuweilen auch 4, aufeinanderfolgende Tonmaxima festgelegt wurden. Für jedes Resonanzmaximum wurde gleichzeitig auch die Temperatur am Pyrometer abgelesen und aus den 3 Temperaturablesungen t_1 , t_2 , t_3 eine mittlere Temperatur gebildet gemäß der Gleichung

$$(11) \quad t_m = \frac{3t_1 + 7t_2 + 2t_3}{12}.$$

Hierbei ist der Temperaturverlauf längs des Resonanzrohres zwischen dem ersten und zweiten Maximum durch eine gerade Linie, zwischen dem zweiten und dritten Maximum, wo man in der Regel einen geringen Temperaturabfall beobachtete, durch einen Parabelbogen dargestellt worden im Einklange mit den Temperaturmessungen, wie sie in kleinen Abständen längs des Resonanzrohres ausgeführt wurden. Aus den mittleren Temperaturen t_M des weiten Rohres und denen t_m des engen Rohres wurde als Mittel eine Temperatur t_R gebildet, auf welche die Wellenlängenmessungen in beiden Rohren reduziert wurden unter Verwendung der Reduktionsformeln

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Lambda_R = \Lambda - \frac{1}{2} \Lambda \frac{T_M - T_R}{T_R} \\ \lambda_R = \lambda - \frac{1}{2} \lambda \frac{T_m - T_R}{T_R}, \end{array} \right.$$

wobei mit T die absolute Temperatur bezeichnet ist.

Die örtlichen und zeitlichen Temperaturschwankungen, welche eine Reduktion der gemessenen Wellenlängen auf eine einheitliche Temperatur notwendig machen, verursachen zugleich eine

Reihe von Fehlern bei der Bestimmung der Wellenlängen und des Wellenlängenunterschiedes. Die hauptsächlichsten Fehlerquellen mögen hier kurz aufgeführt werden. An Stelle der exakten Formeln sind zur Reduktion der Wellenlängen die Näherungsformeln (12) benutzt worden; die Veränderlichkeit der Kirchhoffschen Konstanten mit der Temperatur ist bei der Reduktion nicht berücksichtigt worden; die Ablesegenauigkeit des Pyrometers ist auf einige Grade beschränkt; endlich ist der wirkliche Temperaturgang längs des Resonanzrohres in vereinfachter Weise durch eine gerade Linie und daran anschließende Parabel dargestellt und eine entsprechend gebildete mittlere Temperatur der Reduktion zugrunde gelegt worden. Eine sorgfältige Abschätzung aller dieser Fehlerquellen führt jedoch zu dem Ergebnis, daß ihr Einfluß auf die Bestimmung des Wellenlängenunterschiedes auch in den ungünstigsten Fällen eine Grenze von 30 Proz. nicht überschreitet. Selbst ein solcher Fehler dürfte noch als unbedenklich angesehen werden, wenn man berücksichtigt, daß in den günstigen Fällen, wie z. B. durch die Messungen bei Zimmertemperatur, die von Temperaturschwankungen fast gar nicht berührt werden, $\lambda\lambda$ und damit auch γ nur mit einer Genauigkeit von 13 Proz. bestimmt werden (vgl. weiter unten), und zwar als Ergebnis eines ganzen Messungssatzes, womit der Einzelmessung von $\lambda\lambda$ eine Genauigkeit von etwa 30 Proz. zukommen dürfte. Ein Eichfehler des Pyrometers z. B., der sich bei allen Messungen des Satzes in gleichem Sinne auswirken würde, dürfte eine Höhe von 5 Proz. der absoluten Temperatur, d. h. über 45° bei den höchsten angewandten Temperaturen, erreichen, ohne die Bestimmung von $\lambda\lambda$ mit einem Fehler von mehr als 10 Proz. zu behaften.

Eine Fehlerquelle, die von Fürstenau eingehend erörtert worden ist, beruht auf dem Umstande, daß sich beim Einstellen der Stempelscheibe auf die verschiedenen Maxima der Abstand zwischen der Stempelscheibe im Innern des Ofens und der Ablesemarke außerhalb des Ofens verkürzt, indem ein dem Abstand der Maxima entsprechendes Stück des Stempelschaftes aus dem heißen Innern in die kühle Umgebung versetzt wird. Aber der außerordentlich geringe Ausdehnungskoeffizient des Quarzglases bewirkt, daß diese Verkürzung selbst bei den höchsten Temperaturen und den längsten Wellen-

längen nicht mehr als 0,2 mm beträgt. Sie kommt außerdem für die Bestimmung des Wellenlängenunterschiedes überhaupt nicht in Betracht.

Plötzliche Schwankungen der Tonhöhe während einer Einzelbestimmung des Wellenlängenunterschiedes könnten die Genauigkeit erheblich beeinflussen, sind aber bei konstanten Betriebsverhältnissen des Tonsenders kaum zu befürchten. Eine Fehlbestimmung der Tonhöhe berührt das Verhältnis λ/λ_f gar nicht und den für die Kirchhoffsche Konstante zu berechnenden Wert nur wenig, da sie unter der Wurzel in die Formel (10) eingeht. Es wurde daher für ausreichend erachtet, die Frequenz der bei Zimmertemperatur benutzten Töne auf rechnerischem Wege zu bestimmen aus ihrer nach Formel (9) ermittelten und auf 0° reduzierten Wellenlänge in freier Luft. Als Schallfortpflanzungsgeschwindigkeit wurde dabei der Wert

$$v_0 = 331,8 \text{ m/sec}$$

zugrunde gelegt, den man mit Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgehaltes der zu den Versuchen verwendeten Luft auf 332,2 m/sec erhöhte. Die Tonhöhen der übrigen, bei höheren Temperaturen benutzten Töne wurden dann aus den bereits bekannten Frequenzen gefunden durch Interpolation auf Grund der jeweils in den Schwingungskreis eingeschalteten Kapazität.

Durch die Verwendung von nicht getrockneter Luft wird das Verhältnis λ/λ_f nicht beeinflusst. Bei Sättigung der Luft mit Wasserdampf beobachtete Stevens eine Erhöhung der Kirchhoffschen Konstanten von 0,74 auf 0,89; es ist aber zu bedenken, daß es sich bei diesem Versuche um gesättigte Luft mit einem Wasserdampfgehalt von 14,5 g/m³ handelte, während bei den vorliegenden Messungen noch nicht die halbe Wasserdampfmenge erreicht wurde, und daß ferner die Vergrößerung der Kirchhoffschen Konstanten wohl in der Hauptsache durch die Bildung von Wasserdampfbläschen an der Röhrenwandung verursacht worden ist.

Die exakte Bestimmung der Temperatur und Tonhöhe, welche gerade bei den Arbeiten zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der spezifischen Wärmen soviel Mühe bereitet, spielt bei der Bestimmung der Kirchhoffschen Konstanten nur eine untergeordnete Rolle. Dafür kommt es um so mehr darauf an, die Wellenlänge in beiden Röhren und

ihren Unterschied auf das Genaueste zu bestimmen; denn auf eine Änderung der für die Wellenlänge ermittelten Werte reagiert γ in so empfindlicher Weise, daß eine Fehlbestimmung derselben von nur 0,1 Proz. bei höheren Temperaturen bereits einen Fehler bis zu 10 Proz. für die Kirchhoffsche Konstante nach sich zieht. Am meisten gefährdet aber wird sicherlich die genaue Messung der Wellenlängen durch die Temperaturschwankungen, welche sich während der Festlegung zweier Maxima einschleichen; und wenn bei der Ermittlung der Kirchhoffschen Konstanten eine Genauigkeit, wie sie nach den vorberühenden Darlegungen erwartet werden dürfte, nicht immer erreicht worden ist (vgl. weiter unten), so ist dies sicherlich dem Einflusse jener unkontrollierbaren Temperaturschwankungen zuzuschreiben.

Auswertung der Messungen

Die Auswertung der Messungen geschah in folgender Weise: Die in den beiden Röhren gemessenen und dem gleichen Messungssatze angehörenden Wellenlängen wurden nach Reduktion auf die mittlere Temperatur des Satzes (vgl. S. 612) zu je einem Mittelwert vereinigt. Die erhaltenen Werte Λ und λ sowie der Wellenlängenunterschied $\Lambda - \lambda$ sind in Tab. 1 nebst den zugehörigen Temperaturen eingetragen. Mit Hilfe der Gleichung (9), welche für die Werte $D = 2,98 \text{ cm}$ und $d = 1,20 \text{ cm}$ die einfache Form

$$(9a) \quad \lambda_f = \Lambda + 0,674 \Lambda \lambda$$

annimmt, konnten sodann die Wellenlängen λ_f in freier Luft berechnet werden, wie sie in Tab. 1 angegeben sind.

Die für Zimmertemperaturen erhaltenen Werte von λ_f dienten zur Berechnung der Tonhöhe, welche in der auf S. 614 beschriebenen Weise ermittelt wurde. Erwähnt sei noch, daß dreimal im Laufe der Messungen eine der Elektronenröhren des Tonsenders ausgewechselt werden mußte und demgemäß die bei Zimmertemperaturen benutzten Töne zur Interpolation der bei höheren Temperaturen angewandten Frequenzen in 3 Gruppen eingeteilt wurden, von denen jede die Töne enthält, die bei unverändertem Sender zur Anwendung gekommen waren. Zur Kontrolle wurden die durch Interpolation ermittelten Schwingungszahlen mit der Wellenlänge in freier

Tabelle 1

Temp.	Ton- höhe	λ cm	λ	$\Delta \lambda$	λ_f	γ	v_f m/sec	$v_f - V$	$V - v$	p
15°	1857	18,331	18,268	0,063	18,373	0,520	341,2	0,78	1,17	6
17,5°	1632	20,940	20,848	0,092	21,002	0,630	342,7	1,01	1,50	10
18°	1520	22,482	22,351	0,131	22,570	0,803	343,0	1,34	1,99	10
18°	1655	20,650	20,537	0,113	20,726	0,788	343,0	1,25	1,87	12
19°	1811	18,900	18,802	0,098	18,966	0,782	343,6	1,20	1,77	6
20°	1896	18,081	17,981	0,100	18,148	0,849	344,2	1,27	1,90	6
20°	1547	22,144	21,994	0,150	22,245	0,943	344,2	1,56	2,32	10
21°	1929	17,808	17,715	0,093	17,871	0,818	344,7	1,22	1,79	8
21°	859	39,932	39,663	0,269	40,113	0,699	344,7	1,57	2,31	5
22°	1450	23,713	23,558	0,155	23,817	0,878	345,3	1,51	2,25	6
23°	1823	18,886	18,756	0,130	18,974	1,046	345,9	1,60	2,37	18
34°	1522	22,993	22,810	0,183	23,116	1,10	351,9	1,87	2,79	12
40°	1529	23,142	22,930	0,212	23,285	1,27	355,9	2,19	3,24	12
57°	1535	23,526	23,149	0,377	23,780	2,21	365,0	3,90	5,79	10
58°	1457	24,895	24,631	0,264	25,073	1,43	365,2	2,59	3,85	4
68°	1529	23,948	23,442	0,506	24,289	2,90	371,3	5,21	7,74	12
70°	1450	25,440	25,067	0,373	25,691	1,97	372,5	3,65	5,41	6
72°	1569	23,644	23,393	0,251	23,813	1,49	373,7	2,65	3,95	10
83°	1541	24,364	23,920	0,444	24,663	2,51	380,1	4,61	6,84	10
89°	1529	24,668	24,078	0,590	25,066	3,28	383,2	6,09	9,02	10
96°	1550	24,747	24,437	0,310	24,956	1,74	386,8	3,24	4,81	12
113°	1550	25,243	24,799	0,444	25,542	2,43	395,8	4,63	6,88	12
115°	1311	29,815	29,134	0,681	30,274	2,90	397,0	6,02	8,93	8
119°	1537	25,543	24,922	0,621	25,962	3,34	399,1	6,44	9,54	6
122°	1537	25,608	24,994	0,614	26,022	3,29	400,0	6,36	9,44	10
123°	1897	20,817	20,455	0,362	21,061	2,67	399,5	4,63	6,87	6
131°	1563	25,522	25,046	0,476	25,843	2,59	403,9	5,01	7,44	12
132°	1581	25,208	24,517	0,691	25,674	3,81	405,9	7,37	10,92	12
142°	1588	25,377	24,750	0,627	25,800	3,45	409,7	6,72	9,96	12
221°	1202	36,574	35,585	0,989	37,241	3,28	447,8	8,02	11,89	6
224°	1537	28,600	27,872	0,728	29,091	3,50	447,2	7,55	11,19	6
224°	1812	24,440	24,012	0,428	24,728	2,62	448,0	5,22	7,76	6
280°	1760	26,376	25,802	0,574	26,763	3,20	471,0	6,81	10,10	27
319°	1569	30,623	29,897	0,726	31,112	3,29	488,3	7,67	11,39	6
323°	1886	25,690	25,263	0,427	25,978	2,54	489,8	5,43	8,05	6
328°	1307	36,966	35,988	0,978	37,625	3,35	491,9	8,61	12,78	3
423°	1344	38,726	37,840	0,886	39,323	2,94	528,3	8,02	11,91	3
427°	1731	30,057	29,397	0,660	30,502	3,21	528,0	7,70	11,42	6
428°	1484	35,166	34,455	0,711	35,645	2,73	528,9	7,11	10,55	3

Temp

Luft
gesc
Phy
auf
die
von
Ver
wei
korn
gesc
gren
der
wert
Luft
eing
unte

welc
in F
Well

A

Tabelle 1 (Fortsetzung)

p	Temp.	Ton- höhe	λ cm	λ	$\Delta \lambda$	λ_f	γ	v_f m/sec	$v_f - V$	$V - v$	p
6	519°	1523	36,340	35,521	0,819	36,892	3,08	561,8	8,41	12,46	3
10	523°	1416	39,110	37,882	1,228	39,938	4,12	565,4	11,72	17,39	5
10	524°	1458	37,946	36,851	1,095	38,684	3,85	564,2	10,76	15,97	3
12	529°	1423	39,120	37,978	1,142	39,890	3,85	567,5	10,96	16,25	4,5
6	536°	1287	43,606	42,579	1,027	44,298	2,96	570,0	8,91	13,22	5
6	538°	1798	31,345	30,725	0,620	31,763	2,95	571,1	7,52	11,14	26
10	540°	1450	38,788	37,851	0,937	39,420	3,22	571,4	9,16	13,59	5
8											
5											
6	670°	1713	35,346	34,642	0,704	35,820	2,89	613,7	8,12	12,06	3
18	671°	1575	38,426	37,528	0,898	39,031	3,25	614,9	9,53	14,14	3
	682°	1641	37,154	36,300	0,854	37,730	3,27	619,2	9,45	14,01	3

Luft λ_f multipliziert und die erhaltenen Werte der Schallgeschwindigkeit verglichen mit den im „Handbuch der Physik“¹⁾ angegebenen, auf die betreffende Temperatur und auf feuchte Luft umgerechneten Schallgeschwindigkeiten. Auch die daselbst noch nicht berücksichtigten Werte aus der Arbeit von Shilling und Partington²⁾ sind umgerechnet und zum Vergleich mit herangezogen worden. Wo sich größere Abweichungen zeigten, wurde die errechnete Schwingungszahl korrigiert, aber nur so weit, daß sich der entsprechende Schallgeschwindigkeitswert innerhalb der wahrscheinlichen Fehlergrenzen der angegebenen Werte hielt. Die endgültigen Werte der Tonhöhen und die entsprechenden Schallgeschwindigkeitswerte, wie sie sich durch Multiplikation der Wellenlänge in freier Luft mit der zugehörigen Frequenz ergeben, sind in Tab. 1 eingetragen. Hinzugefügt sind die Schallgeschwindigkeitsunterschiede:

$$v_f - V = n(\lambda_f - \lambda) \quad \text{und} \quad V - v = n \Delta \lambda,$$

welche die Verzögerung des Schalles bei seiner Fortpflanzung in Röhren der Größe nach veranschaulichen sollen.

Die Kirchhoffsche Konstante γ wurde sodann aus dem Wellenlängenunterschiede $\Delta \lambda$ und der Wellenlänge in freier

1) Handbuch der Physik 8. S. 627ff.

2) Shilling u. Partington, Phil. Mag. 6 S. 920. 1928.

Luft λ_f berechnet gemäß der Formel (10), welche für die vorliegenden Rohrweiten die Form annimmt:

$$(10a) \quad \gamma = 3,561 \sqrt{n} \frac{\Delta \lambda}{\lambda_f}.$$

Die erhaltenen Werte finden sich ebenfalls in Tab. 1 und sind zudem in Fig. 5 graphisch dargestellt.

Tabelle 2
(Mittelwerte, $n = 1600$)

Temp.	λ_{fm}	Λ_m	λ_m	$\Delta \lambda_m$	v_{fm} m/sec	$v_{fm} - V_m$	$V_m - v_m$
19,7°	21,499	21,415	21,290	0,125	344,0	1,34	2,00
49,8°	22,571	22,376	22,087	0,289	361,1	3,12	4,62
83,5°	23,755	23,508	23,141	0,367	380,1	3,95	5,87
125,6°	25,118	24,753	24,212	0,541	401,9	5,84	8,66
223,0°	27,979	27,564	26,948	0,616	447,7	6,64	9,86
294,8°	29,847	29,405	28,749	0,656	477,6	7,07	10,50
426,3°	33,018	32,546	31,846	0,700	528,3	7,55	11,20
533,8°	35,576	35,032	34,225	0,807	569,2	8,70	12,91
674,3°	38,495	37,923	37,075	0,848	615,9	9,15	13,57

Die Streuung der Werte ist ziemlich beträchtlich. Es wurde zunächst versucht, die beobachteten Wellenlängen untereinander auszugleichen, und dazu folgendermaßen verfahren: Die Wellenlängen in freier Luft λ_f sowie die Wellenlängen in den beiden Rohren Λ und λ wurden auf eine einheitliche mittlere Frequenz $n = 1600$ reduziert. Dazu dienen die Formeln:

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda_{f1600} = \frac{n}{1600} \lambda_f, \\ \Lambda_{1600} = \lambda_{f1600} - \frac{d}{D-d} \Delta \lambda_{1600}, \quad \lambda_{1600} = \Lambda_{1600} - \Delta \lambda_{1600}. \end{array} \right.$$

Die Reduktion des Wellenlängenunterschiedes $\Delta \lambda$ erfolgte mit Hilfe der Formel:

$$(14a) \quad \Delta \lambda_{1600} = \left(\frac{n}{1600} \right)^{3/2} \Delta \lambda.$$

Diese Beziehung erhält man, wenn man die Gleichung (10) nach $\Delta \lambda$ auflöst:

$$\Delta \lambda = \frac{(D-d)\gamma}{Dd\sqrt{\pi}} \frac{\lambda_f}{\sqrt{n}}, \quad \text{für } n = 1600: \Delta \lambda_{1600} = \frac{(D-d)\gamma}{Dd\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\lambda_{f1600}}{\sqrt{1600}}$$

durch Division der beiden Gleichungen ergibt sich dann:

$$\Delta \lambda_{1600} = \frac{\sqrt{n} \lambda_{f1600}}{\sqrt{1600} \lambda_f} \Delta \lambda = \left(\frac{n}{1600} \right)^{1/2} \Delta \lambda.$$

Die erhaltenen Werte λ_{f1600} , λ_{1600} , λ_{1600} und $\Delta \lambda_{1600}$ wurden entsprechend den zugehörigen Temperaturen in 9 Gruppen eingeteilt in der Anordnung, wie sie bereits aus Tab. 1 ersichtlich ist. Die Angehörigen jeder Gruppe wurden unter Berücksichtigung ihrer Gewichte p zu Mittelwerten: λ_{fm} , λ_m und $\Delta \lambda_m$ zusammengefaßt und finden sich in Tab. 2 eingetragen nebst den zugehörigen mittleren Temperaturen. Die Mittelwerte für jede Gruppe wurden nicht aus den Wellenlängen selbst und den entsprechenden Temperaturen gebildet, sondern aus deren Logarithmen:

$$\log \lambda_m = \frac{\sum p \log \lambda}{\sum p} \quad \text{und} \quad \log T_m = \frac{\sum p \log T}{\sum p}.$$

Diesem Verfahren lag die Annahme zugrunde, daß in einem begrenzten Temperaturbereich die Wellenlänge λ als Funktion der absoluten Temperatur T dargestellt werden kann in der Form:

$$\lambda = c T^\varepsilon,$$

wobei c und ε Konstanten sind, denen für die 3 Wellenlängen verschiedene Werte zukommen: ε insbesondere muß für die Wellenlänge λ_f in freier Luft nahezu den Wert $\frac{1}{2}$, für die Wellenlängen in den beiden Röhren λ und λ jedoch kleinere Werte annehmen. Durch Logarithmieren der obigen Gleichung ergibt sich:

$$\log \lambda = \varepsilon \log T + \log c.$$

Zwischen den beiden Veränderlichen $\log \lambda$ und $\log T$ besteht also ein linearer Zusammenhang, welcher die einfache Art der Mittelbildung rechtfertigt.

Außer den Mittelwerten der Wellenlängen λ_{fm} , λ_m und $\Delta \lambda_m$ enthält Tab. 2 noch die Mittelwerte des Wellenlängenunterschiedes $\Delta \lambda_m = \lambda_m - \lambda_{fm}$, die Schallgeschwindigkeitswerte $v_{fm} = 1600 \lambda_{fm}$ sowie die Schallgeschwindigkeitsunterschiede $v_{fm} - v_m = 1600 (\lambda_{fm} - \lambda_m)$ und $v_m - v_m = 1600 \Delta \lambda_m$.

In Fig. 4 sind die Mittelwerte der Wellenlängen in freier Luft λ_{fm} und in den beiden Röhren λ_m und $\Delta \lambda_m$ als Funktion der Temperatur aufgetragen und auf zeichnerischem Wege

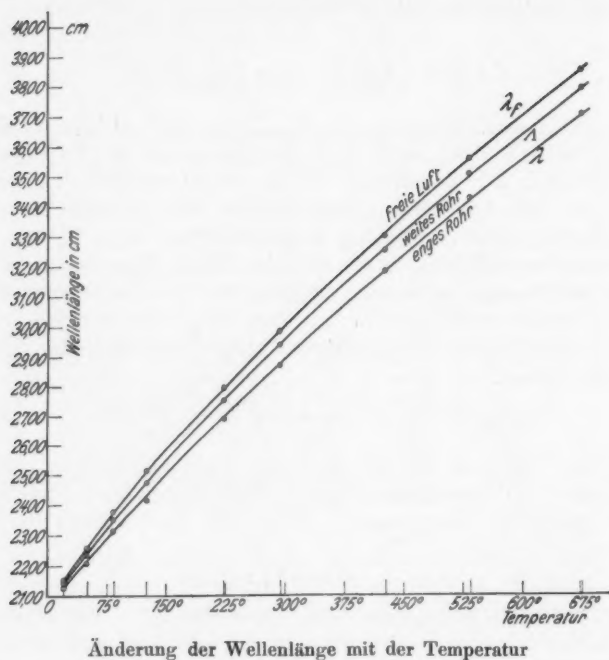
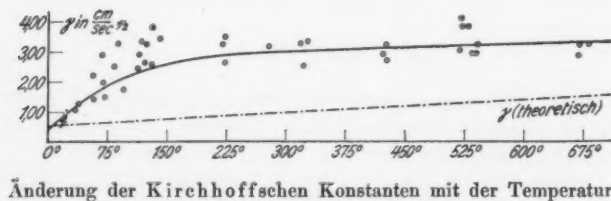


Fig. 4



- . . . Messung bei Zimmertemperatur
 ○ ⊙ Messung bei höherer Temperatur

Fig. 5

durch je eine möglichst glatte und stetige Kurve ausgeglichen worden. Die von diesen Kurven abgelesenen ausgeglichenen Werte λ_{1A} , Λ_A und λ_A sind in Tab. 3 enthalten.

Tabelle 3
(ausgeglichene Werte)

Temp.	λ_{fA}	A_A	λ_A	$\Delta \lambda_A$	γ_A	v_{fA}	p
19,7°	21,50	21,42	21,29	0,127	0,84	344,0	10
49,8°	22,55	22,39	22,15	0,240	1,52	360,8	5
83,5°	23,69	23,47	23,13	0,333	2,00	379,0	5
125,6°	25,03	24,74	24,31	0,430	2,45	400,5	8
223,0°	27,93	27,56	26,98	0,567	2,89	446,9	2
294,8°	29,86	29,43	28,78	0,643	3,07	477,8	4
426,3°	33,08	32,58	31,86	0,730	3,14	529,3	1
533,8°	35,52	34,97	34,18	0,803	3,22	568,3	5
674,3°	38,54	37,95	37,04	0,893	3,30	616,6	1

Je 2 dieser Werte liefern miteinander kombiniert einen Wert für die entsprechende Wellenlängendifferenz $\Delta \lambda_A$:

$$(15) \begin{cases} \lambda_{fA} \text{ und } A_A: \Delta \lambda_{A1} = \frac{D-d}{d} (\lambda_{fA} - A_A) = 1,483 (\lambda_{fA} - A_A) \\ \lambda_{fA} \text{ und } \lambda_A: \Delta \lambda_{A2} = \frac{D-d}{D} (\lambda_{fA} - \lambda_A) = 0,597 (\lambda_{fA} - \lambda_A) \\ A_A \text{ und } \lambda_A: \Delta \lambda_{A3} = A_A - \lambda_A. \end{cases}$$

Aus den 3 Werten wurde jedesmal das Mittel $\Delta \lambda_A$ gebildet und in Tab. 3 eingetragen. Ebenso finden sich daselbst die ausgeglichenen Werte der Kirchhoffschen Konstanten γ_A , berechnet für $n = 1600$ nach der Formel:

$$(10b) \quad \gamma_A = 40 \frac{Dd}{D-d} \sqrt{\pi} \frac{\Delta \lambda_A}{\lambda_{fA}} = 142,43 \frac{\Delta \lambda_A}{\lambda_{fA}}.$$

Die erhaltenen Werte sind in Fig. 5 graphisch dargestellt und durch eine Kurve miteinander verbunden worden.

Ein Vergleich der ausgeglichenen γ -Werte mit den bereits früher berechneten (vgl. Tab. 1) läßt einen Schluß auf die erlangte Genauigkeit zu. Es zeigt sich, daß der mittlere Fehler der Einzelbestimmung von γ im Durchschnitt etwa 20 Proz. beträgt, für die Beobachtungen bei Zimmertemperatur allein jedoch nur 13 Proz. Der mittlere Fehler der ausgeglichenen γ -Werte ergibt sich zu 3 Proz.

Endlich enthält die Tab. 3 noch die Werte der Schallgeschwindigkeit in freier Luft

$$v_{fA} = 1600 \lambda_{fA}.$$

Zu den Schallgeschwindigkeitswerten v_f , v_{fm} und v_{fA} , wie sie in den Tabellen 1, 2 und 3 eingetragen sind, ist noch zu bemerken, daß sie lediglich berechnet worden sind, weil sie anschaulicher wirken als die bloßen Werte der Wellenlänge in freier Luft, nicht aber, weil sie Aufschluß geben könnten über die genaue Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit und insbesondere des Verhältnisses der spezifischen Wärmen $\alpha = \frac{c_p}{c_v}$. Dazu wäre einerseits eine genauere Bestimmung des Absolutwertes der Temperatur, andererseits vor allem eine direkte und sorgfältige Messung der Tonhöhe notwendig, wodurch aber die Beobachtungen, welche allein auf Bestimmung der Kirchhoffschen Konstanten durch sorgfältige Messung des Wellenlängenunterschiedes gerichtet waren, noch umfangreicher und mühsamer geworden wären, als sie es ohnedies schon waren.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen eine ganz andere Abhängigkeit der Kirchhoffschen Konstanten von der Temperatur, als sie nach der Theorie (vgl. Gleichung 3 und Fig. 5) zu erwarten war. Während für die Temperaturen in der Nähe von 0° eine Annäherung der experimentellen Ergebnisse an die theoretischen zu bestehen scheint, wächst die Kurve der experimentellen Werte (vgl. Fig. 5) bereits für Zimmertemperaturen in raschem Anstieg weit über die theoretischen Werte hinaus. Bei höheren Temperaturen, von etwa 250° an, hört jedoch dieses rasche Anwachsen auf, um einem fast gleichmäßigen Ansteigen Platz zu machen, das noch langsamer erfolgt, als bei der Kurve der theoretischen Werte.

Die Tatsache, daß die von der Theorie geforderten Werte fast durchweg von den experimentellen Ergebnissen bei weitem übertroffen werden, läßt sich nicht damit begründen, daß Kirchhoff bei Ableitung seiner Theorie den Einfluß der äußeren Reibung und Wärmeleitung vernachlässigt habe. Denn mit der Voraussetzung, daß die Luftteilchen an der Röhrenwand haften und die konstante Temperatur derselben besitzen sollen, sind doch gerade diese beiden Einflüsse in höchstem Maße berücksichtigt worden. Vielmehr weist Kirchhoff selbst darauf hin, daß durch die in seiner Theorie vernachlässigte Wärmestrahlung der Wärmeaustausch zwischen

dem schwingenden Gas und der Rohrwandung wesentlich gefördert werden könne. Jede Begünstigung des Wärmeausgleichs aber zieht eine Vergrößerung der Kirchhoffschen Konstanten nach sich, da durch sie die Schallbewegung vom adiabatischen Vorgang dem isothermen näher gebracht wird. Die mehr oder weniger plötzliche Änderung, welche im Verlauf der Kurve für die experimentellen γ -Werte bei etwa 250° eintritt, läßt sich schwer erklären, will man nicht die Annahme zulassen, daß die obengenannten Voraussetzungen, auf denen die Kirchhoffsche Theorie beruht, bei höheren Temperaturen nicht mehr in vollem Umfange zutreffen. Mit den experimentellen Werten jedoch, welche von anderer Seite für die Kirchhoffsche Konstante aufgefunden wurden (vgl. S. 303 und S. 605), stehen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in guter Übereinstimmung, soweit es sich um Messungen bei Zimmertemperaturen handelt. Bei 0° würde der Wert von Grüneisen und Merkel: $\gamma = 0,49$ um ein geringes unterboten, bei 950° der Stevenssche Wert: $\gamma = 3,9$ fast erreicht werden. Immerhin sind weitere Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Kirchhoffschen Konstanten namentlich in dem Temperaturbereich um etwa 100° , wo die Streuung der erhaltenen Werte ziemlich groß ist (vgl. Fig. 5), sowie für Temperaturen unter 0° und in anderen Gasen wünschenswert.

Über eine Weiterführung der vorliegenden Messungen und Ausdehnung auf höhere Temperaturen und einige andere Gase wird Herr Rechel demnächst berichten.

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Abhandlung wurden im physikalischen Institute der Universität Gießen auf Anregung von Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. W. König ausgeführt.

Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. W. König, der mir bei der Ausführung der Messungen wertvolle Anregungen und Ratschläge in reichem Maße zuteil werden ließ und vor allem auch an der Auswertung und Darstellung der Versuchsergebnisse den regsten Anteil nahm, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

(Eingegangen 1. Oktober 1930)

Über die Messung elektrolytischer Widerstände nach der Barrettermethode

Von J. Schiele und M. Wien

(Mit 4 Figuren)

Bekanntlich ist es wegen der störenden Polarisierung nicht möglich, kleine Flüssigkeitswiderstände unter Benutzung kleiner Elektroden nach der Kohlrauschschen Methode zu messen. Durch die Anwendung platinierter Platinelektroden kann man die Messung bis zu einer gewissen Grenze wieder möglich machen. Über diese hinaus kommt man auch bei vorzüglicher Platinierung nicht. Kohlrausch selbst sagt hierüber folgendes¹⁾: „Von gut platinieren Elektroden kann man annehmen, daß sie bei Beobachtungen mit dem Hörtelefon ohne jedes Bedenken wegen eines Fehlers bei je 1 cm² wirksamer Oberfläche auf Widerstände von 100 Ohm, also bei 10 cm² Fläche auf 10 Ohm angewandt werden dürfen. Unter diesen Widerstand wird man auch aus anderen Gründen nicht herabsteigen. Kommt es auf ein oder einige Promille Unsicherheit nicht an, so mag man statt 1 bzw. 10 cm² auch $\frac{1}{4}$ bzw. 3 cm² sich gesetzt denken. Ob man zu weit gegangen ist, erkennt man leicht daran, daß das Minimum unzulässig stark verwaschen erscheint“.

Offenbar kommt es auf das Produkt von Elektrodenfläche und Widerstand an. Nach Kohlrausch muß das Produkt also etwa 30 cm² · Ohm betragen. Man kann noch ein Minimum heraushören, wenn dieses Produkt nur noch etwa 10 cm² · Ohm beträgt. Jedoch ist dies bedenklich, denn neben der Unsicherheit der Einstellung kommt noch eine Verschiebung des Minimums hinzu.

Wie einer von uns früher²⁾ nachgewiesen hat, setzt sich die Störung durch die Polarisierung aus zwei Ursachen

1) F. Kohlrausch u. L. Holborn, „Leitvermögen der Elektrolyte“ B. G. Teubner 1898, S. 56.

2) M. Wien, Wied. Ann. 58. S. 37. 1896.

zusammen. Einmal erzeugt die durch die Flüssigkeitszelle gehende Stromphase durch eine schwache Zersetzung eine gegen elektromotorische Kraft, die, wie bereits Kohlrausch zeigte, wie eine große Kapazität wirkt. Ferner tritt jedoch noch ein Energieverlust ein, der auf verschiedenen Ursachen beruhen kann (Diffusion und Absorption der Zersetzungsprodukte, Vorhandensein einer schlecht leitenden Oberflächenschicht auf den Elektroden usw.). Dieser Verlust kann formal durch eine Phasenverschiebung der Polarisations dargestellt werden.

Die Kapazitätswirkung könnte für einen einfachen Sinusstrom durch eine eingeschaltete Selbstinduktion kompensiert werden. Der Energieverlust oder die Phasenverschiebung bleiben jedoch dabei bestehen und bewirken eine scheinbare Vergrößerung des Widerstandes.

Die Größenordnung dieser Polarisationskapazität C und der dem Energieverlust entsprechenden Widerstandsvermehrung ΔR sind z. B. für die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi \cdot 256$, in Kochsalzlösung für 1 cm² blanke Platinelektroden: $C = 23,5 \mu\text{F}$, $\Delta R = 25 \text{ Ohm}$. Für 1 cm² platinierter Platinelektroden $C = 1072 \mu\text{F}$, $\Delta R = 0,37$.

Die Größen sind in gewissem Maße von der Spannung und von der Frequenz des Stromes abhängig. Die Kapazität steigt, die Widerstandsvermehrung sinkt mit der Spannung, worauf wir sogleich weiter unten zurückkommen werden. Die Abhängigkeit von der Frequenz ist für uns zunächst das Wichtigere. Die Kapazität C ändert sich nur wenig mit der Frequenz, die Widerstandsvermehrung ΔR sinkt etwas langsamer als proportional der Frequenz. Demnach ist die Erhöhung der Frequenz das einfachste Mittel zur Verminderung der Wirkung der Polarisation. Das geschieht bei der Kohlrauschschen Methode durch Wahl passender Summer und geeigneter Telephone, bei denen besonders auf das Minimum der hohen Obertöne (Rasselgeräusch nach Nernst) eingestellt wird. Jedoch kommt man hier bald zu einer durch die Empfindlichkeit des Ohres und durch Verwaschenheit des Minimums gegebenen Grenze.

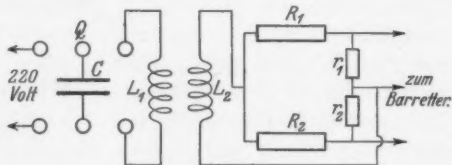
Will man höhere Frequenzen anwenden, so muß man andere Anordnungen und vor allem einen anderen Stromanzeiger verwenden, als das Telephon. Am vorteilhaftesten, weil am einfachsten, erscheint hier die Barrettermethode. Man könnte dabei beliebig hohe Frequenzen anwenden, jedoch ist

man, wenn die Methode in der Anwendung bequem arbeiten soll, an die Frequenzen gebunden, bei denen noch keine erheblichen Schwierigkeiten durch Kapazität und Selbstinduktion in den Vergleichswiderständen und den Zuleitungen zu befürchten sind. Die Frequenzen, mit denen man am besten arbeitet, liegen etwa zwischen 10000 und 100000 Hertz, d. h. $2\pi \cdot 10^4$ bis $2\pi \cdot 10^5$ Kreisfrequenz. Dabei ist nicht in allen Fällen die Polarisierung vollständig aufgehoben, wohl aber ist sie gegenüber der Kohlrauschschen Methode ganz erheblich herabgesetzt, so daß sich in Fällen, in denen jene versagt, noch eine genaue Messung kleiner Flüssigkeitswiderstände mit kleinen Elektroden ermöglichen läßt.

Es sollen hier zunächst die Grundlagen der Methode und die Apparatur näher beschrieben werden, und dann an einigen Messungen gezeigt werden, wie die Methode arbeitet.

Grundlagen der Methode und die Apparatur

Durch Entladung des Kondensators C (vgl. Fig. 1) durch die primäre Spule L_1 wird eine gedämpfte Schwingung erzeugt, die durch die Spule L_2 auf den sekundären, eigentlichen



Schaltschema

Fig. 1

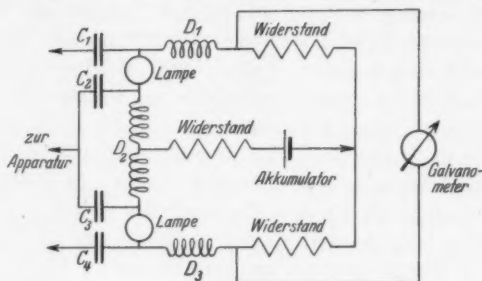
Schwingungskreis übertragen wird. Der Strom teilt sich in zwei Zweige mit den Widerständen R_1 und R_2 . Diese beiden Zweige enthalten außerdem noch die kleinen Kopplungswiderstände r_1 und r_2 . Durch diese wird die Barretteranordnung mit dem Schwingungskreis verbunden. Ist die ganze Anordnung symmetrisch, so ist der Ausschlag Null im Galvanometer der Barretteranordnung (vgl. Fig. 2), wenn R_1 gleich R_2 ist. Es genügt jedoch in der Regel, die beiden Zweige nur annähernd gleich zu machen, so daß statt des Ausschlages Null ein kleiner Ausschlag übrig bleibt. Es wird dann im Meßzweig (R_1) statt

des F
Wider
gleich
größt

Wider
Wider
stände

F
praktis
Brett m
1)
kalischer

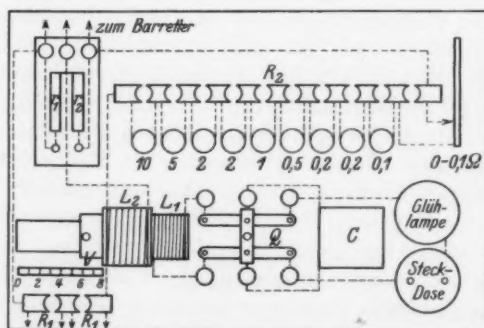
des Flüssigkeitswiderstandes ein Rheostat eingeschaltet und der Widerstand in diesem so lange geändert, bis entweder der gleiche kleine Ausschlag, wie vorher entsteht, oder ein etwas größerer und ein etwas kleinerer entsprechend den gezogenen



Barretter

Fig. 2

Widerständen der Rheostaten; dann kann man den richtigen Widerstand aus den beiden Ausschlägen für die beiden Widerstände interpolieren.



Grundriß der Apparatur. Maßstab 1:6

Fig. 3

Folgende Anordnung haben wir bei unseren Versuchen als praktisch befunden.¹⁾ Sie besteht einmal aus dem auf einem Brett montierten Schwingungskreise (Fig. 3) und dann aus der

1) Apparatur und Barretter können von der Werkstätte des physikalischen Instituts bezogen werden.

in einem Kasten befindliche Barretteranordnung. Die Ladung des Kondensators geschieht durch Anschluß an das Gleichstromnetz (220 Volt); ein Drehspulgalvanometer von mittlerer Empfindlichkeit und geringem Widerstand, wie es z. B. das Jägersche Instrument von Siemens & Halske ist, dient als Brückeninstrument des Barretters. Kondensator C besteht aus zwei parallel geschalteten (Figg. 1 und 3) Postkondensatoren zu je $2\ \mu\text{F}$, mittels einer Quecksilberwippe Q kann der Kondensator mit dem Netz verbunden und auf 220 Volt aufgeladen werden; beim Umwippen wird der Kondensator dann durch die Selbstinduktion L_1 des primären Kreises entladen. Diese ist so gewählt, daß die Kreisfrequenz des Schwingungskreises etwa 10^5 ist. Sie besteht aus einer Spule von 37 Windungen und 5,6 cm Länge und 4,2 cm Durchmesser. Diese induziert auf die ungefähr gleichgroße Sekundärspule L_2 , deren Kopplung mit der primären durch Verschiebung geändert werden kann. Die Leitung des sekundären Kreises verzweigt sich in den Meßzweig 1 und den Vergleichszweig 2. Im Vergleichszweig sind einige Widerstände zwischen 0,1 und 10 Ohm zum Stöpseln angebracht, die nur ungefähr abgeglichen sind. Außerdem ist ein kleiner Platindraht von 10 cm Länge eingeschaltet, der 0,1 Ohm kontinuierlich aus- und einzuschalten gestattet. In dem Vergleichszweig wie auch in dem Meßzweig befinden sich außerdem je ein Widerstand von 1 Ohm zur Kopplung mit dem Barretter. Im Meßzweig befindet sich ein Rheostat und, dahinter geschaltet die Flüssigkeitszelle (Fig. 3, R_1 , R_2). Diese kann kurzgeschlossen werden, so daß hintereinander in dem ungeänderten Meßzweig einmal die Flüssigkeitszelle unter Ausschaltung sämtlicher Widerstände des Rheostaten, das andere Mal der Rheostat unter Kurzschluß der Flüssigkeitszelle eingeschaltet werden kann. So können kurz hintereinander Flüssigkeit und Rheostat in demselben Zweig miteinander verglichen werden. Bei der Kreisfrequenz von 10^5 und den nur inbetracht kommenden Widerständen unter 50 Ohm spielen die Selbstinduktionen und Kapazitäten des gewöhnlichen Rheostaten noch keine merkliche Rolle, so daß man ruhig die üblichen Rheostaten für diese Messung benutzen kann.

Der Barretter (vgl. Fig. 2) besteht aus den Sperrkondensatoren (Postkondensatoren von $2\ \mu\text{F}$), C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , den

Drosse
konden
in die
hindern
gelangt
lampen
den an
Gleichs
daß etw
wippe
mit ein
die Sch
sein, u
zu gew

Bo

Fl-Zelle
 $R_1 = 2,3$
 $R_2 = 2,$

De

2,30 —
Beobac
keit ist
sondere
(vgl. S.

Vo

Di

die der
Änderu
die pri
und da
Null un

Da

ab. So
Platine

Drosselspulen D_1, D_2, D_3 und der Brückenordnung. Die Sperrkondensatoren verhindern, daß der Gleichstrom der Brücke in die Hochfrequenzleitung gelangt, die Drosselspulen verhindern, daß der Hochfrequenzstrom in die Gleichstrombrücke gelangt. Die Brücke besteht aus zwei kleinen Zwergglühlampen von Osram und den entsprechenden Widerständen in den anderen Zweigen der Brücke. Durch die Brücke fließt ein Gleichstrom, der durch einen Akkumulator geliefert wird, so daß etwa 230 mA durch die Brücke fließen. Die Quecksilberwippe Q (Fig. 1) ist von Schott und Genossen geblasen und mit einem Gasgemisch gefüllt, so daß das Quecksilber durch die Schließungsfunken nicht leidet. Das Quecksilber muß rein sein, um einen sicheren und guten Kontakt beim Umwippen zu gewährleisten.

Messungen

Beispiele einer Meßreihe: Spannung 224 Volt, ω etwa $2 \cdot 10^5$,
NaCl-Lösung, platierte Elektroden von 9 mm² Fläche

	Ausschläge des Galvanometers				Mittel
Fl-Zelle	22,0	22,4	23,3	23,2	22,8
$R_1 = 2,30 \text{ Ohm} \dots$	25,4	25,6	25,6	26,0	25,7
$R_1 = 2,12 \text{ Ohm} \dots$	6,4	6,2	6,5	7,0	6,6

Demnach ergibt sich durch Interpolation des Widerstandes $2,30 - 2,9 \cdot 0,18/19,1 = 2,27 \pm 0,009 \text{ Ohm}$, wenn man als Beobachtungsfehler einen Skalenteil annimmt. Die Meßgenauigkeit ist damit also etwa $1/100 \text{ Ohm}$; sie läßt sich noch bei besonderer Sorgfalt etwas weiter treiben, bis auf etwa $2/1000 \text{ Ohm}$ (vgl. S. 632).

Vorversuche über die Abhängigkeit von der Frequenz und der Spannung

Diese Vorversuche wurden mit einer Apparatur ausgeführt, die der oben erwähnten entsprach, jedoch die Möglichkeit einer Änderung der Frequenz und der Spannung bot; indem einmal die primäre Kapazität und Selbstinduktion verändert werden, und dann mittels eines Potentiometers die Spannung zwischen Null und 440 Volt variiert werden konnte.

Die Wirkung der Polarisation nimmt mit steigender Frequenz ab. So ergab sich z. B. bei einem Gefäß mit blanken runden Platinelektroden von 11 mm Durchmesser, und einer Lade-

spannung von 220 Volt für verschiedene Kreisfrequenzen ω folgende Werte:

$$\begin{array}{lll} \omega = 10^5 & 3 \cdot 10^4 & 1,3 \cdot 10^4, \\ R = 2,38 & 2,40 & 2,54 \, \Omega. \end{array}$$

Demnach steigert sich der Widerstand in dem genannten Frequenzbereich um etwa 8 Proz.

Für plattinierte Elektroden ergab sich unter gleichen Verhältnissen folgendes:

$$\begin{array}{lll} \omega = 10^5 & 3 \cdot 10^4 & 1,3 \cdot 10^4, \\ R = 2,30 & 2,30 & 2,33 \, \Omega. \end{array}$$

Mithin bei der niedrigsten Schwingungszahl eine kleine Widerstandszunahme um $\frac{3}{100}$ Ohm.

Offenbar kann man hier bei einer Kreisfrequenz von 10^5 bereits einigermaßen sichere Messungen kleiner Widerstände ausführen, jedoch steigt die Genauigkeit erheblich, wenn die Elektroden plattiniert werden.

Abhängigkeit von der Spannung

Die Spannung kann man entweder durch Vermehrung der angelegten Spannung oder durch Änderung der Kopplung zwischen Sekundär- und Primärspule regulieren. Um den Einfluß deutlich zu zeigen, beginnen wir wieder mit einem Beispiel mit starker Polarisierung. Die Elektroden bestanden aus zwei Platindrähten unplattiniert 1 cm lang, 0,30 mm dick. Elektrodenfläche also etwa 9 mm². Der Flüssigkeitswiderstand ergab sich bei der Kreisfrequenz $\omega = 2 \cdot 10^5$, der Ladespannung 324 Volt und einer engen Kopplung von 70 Proz. zu 2,3 Ohm.

Bei loser Kopplung (18 Proz.) ergab die Messung unter sonst gleichen Umständen 3,2 Ohm; hier also ist mit den kleinen unplattinierten Elektroden unter den vorhandenen Umständen noch keine Messung möglich. Nach Platinierung betrug die Differenz unter den gleichen Umständen nur noch 5 Proz.

In der Fig. 4 werden Messungen an dieser Flüssigkeitszelle mit nicht plattinierten Elektroden bei Änderung der Aufladespannung zwischen 20 und 220 Volt dargestellt. Man sieht das starke Anwachsen des Widerstandes bei sinkender Spannung. Kurve 2 zeigt dasselbe bei blanken Elektroden von 50 mm Quadratfläche. Auch bei den 50 mm² Elektroden ist noch eine

merkliche Widerstandsvermehrung zu erkennen. Demnach müssen für genauere Messungen, wie gesagt, kleinere Elektroden platinisiert werden. Nach Platinierung fanden wir:

Spannung:	324 Volt	220 Volt	124 Volt,
$R_1 =$	2,27	2,26	2,26 Ohm.

Ähnliches ergab sich bei Änderung der Spannung durch Änderung der Kopplung.

Die Verminderung der Spannung kann einfach zur Feststellung benutzt werden, ob noch eine Wirkung der Polarisation

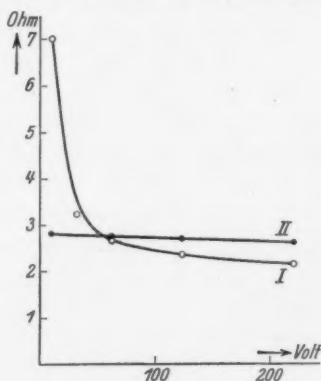


Fig. 4

vorhanden ist, oder nicht; eventuell kann auch eine kleine Korrektur auf diese Weise angebracht werden. Erfahrungsgemäß ist die notwendige Korrektur für die engere Kopplung etwa gleich dem Unterschied des Widerstands bei dem vierfachen Ausschlag des Barretters. Natürlich kann man diese Korrektur nur mit Vorsicht bei sehr kleiner Widerstandsänderung anwenden.

Es folgen nun noch einige Meßreihen, die mit der obenbeschriebenen Anordnung für sehr kleine Widerstände ausgeführt worden sind.

Blanke Platinelektroden von 1 cm Durchmesser, also Fläche = 78 mm², Abstand 0,5 mm. Konz. NaCl-Lösung. Widerstand aus Widerstandskapazität berechnet 0,228 Ohm. Blanke Elektroden.

Enge Kopplung $0,1 \Omega = 186$ Skt. des Galvanometers.

	Skalenteile des Galvanometers			Mittel
Fl-Zelle	5,5	6,5	6,0	6,0
$0,243 \Omega^1)$	3,0	4,5	5,0	4,2
Fl-Zelle	9,5	7,5	7,0	8,0

$$\frac{8,0 + 6,0}{2} = 7,0 \text{ Ausschlagsdifferenz } 7,0 - 4,2 = 2,8,$$

$$R = 0,243 + \frac{2,8 \cdot 0,1}{186} = 0,2445 \Omega.$$

Lose Kopplung $0,1 \Omega = 47$ Skt. des Galvanometers.

$$R = 0,2700, \Delta R = 0,2700 - 0,2445 = 0,0255 \text{ Ohm.}$$

Nimmt man an, daß die Restwirkung der Polarisation bei fester Kopplung gleich dieser Differenz $\Delta R = 0,0255$ Ohm ist, so folgt der Widerstand zu $0,2445 - 0,0255 = 0,219$ Ohm mit einer Unsicherheit von etwa $0,01-0,02$ Ohm. Bei schwacher Platinierung ergaben sich unter den gleichen Umständen:

$$\text{Feste Kopplung } 0,2335 \text{ Ohm, lose Kopplung } 0,2433, \\ \Delta R = 0,0095, R = 0,2355 - 0,0095 = 0,224 \pm 0,005.$$

Starke Platinierung: Feste Kopplung $0,234$, lose Kopplung $0,238$. $\Delta R = 0,004$, $R = 0,230 \pm 0,002$ in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von $0,228$.

Ergebnis

Es wird gezeigt, daß man nach der Barrettermethode mit Hilfsmitteln, die in jedem physikalischen Institut vorhanden sind, Flüssigkeitswiderstände auch bei starker Polarisation genau messen kann. Die Grenze der Meßmöglichkeit gibt Kohlrausch für die Telephonmethode zu etwa $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{Ohm}$ bei platiniierten Elektroden an. Bei der Barrettermethode liegt die entsprechende Grenze bei etwa $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{Ohm}$.

Jena, Physikal. Institut der Universität, Oktober 1930.

1) Die normalen Präzisionsrheostaten enthalten nur Widerstände von $0,1 \Omega$ an aufwärts. Will man noch eine kleinere Einteilung haben, so kann man dies durch Parallelschalten von Widerständen am gleichen Rheostaten erzielen, z. B. $0,2$ und $0,5$ parallel geschaltet, geben

$$\frac{0,2 \cdot 0,5}{0,7} = 0,143 \text{ Ohm.}$$

Also oben $0,1 + 0,143 = 0,243$ Ohm.

(Eingegangen 14. Oktober 1930)

V
7

1
9
3
0

XI